

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Pierre LEGENDRE

Licencié ès Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.M.

1^{re} THÈSE

Photoisomérisations des Ionones

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le Octobre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. M. MOUSSERON

Président

R. JACQUIER

H. CHRISTOL

} *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Pierre LEGENDRE

Licencié ès Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.M.

1^{re} THÈSE

Photoisomérisations des Ionones

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le Octobre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. M. MOUSSERON

R. JACQUIER

H. CHRISTOL

Président

} *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Pierre LEGENDRE

Licencié ès Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.M.

1^{RE} THÈSE

Photoisomérisations des Ionones

2^{ME} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le Octobre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. M. MOUSSERON

Président

R. JACQUIER

H. CHRISTOL

Examineurs

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THÈSE

présentée à l'École des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade de DOCTEUR EN SCIENCES

Pierre LÉGER



Photoisomérisations des Ionones

Propositions données par la Faculté

Paris 1963

MM. M. MONTAUDO
A. JACQUET
R. CHIFFOLEAU



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0038

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY
I. ASSENMACHER

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE,
J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER

PROFESSEUR TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie
L. EMBERGER	Botanique
Ch. BOUHET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale
J.P. ROIG	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et cristallographie
Mle O. TUZET	Zoologie et Biologie générale
Mle G. CAUQUIL	Chimie
J. SALVINIEN	Chimie Physique
G. COUCHET	Mécanique supérieure
Mle A.M. VERGNOUX	Physique
J. AVIAS	Géologie
P. VIELES	Chimie
J. RABINOVITCH	Physique
E. KAHANE	Chimie Biologique
J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
B. CHARLES	Mathématiques pures
J. MOTTE	Botanique
R. JOUTY	Physique
C. CHALIN	Physique
I. ASSENMACHER	Physiologie animale
B. PISTOULET	Physique
Ch. ROUMIEU	Mathématiques
A. POTIER	Chimie Minérale
R. JACQUIER	Chimie
R. LAFONT	Physique
J. FALGUEIRETTES	Minéralogie

PROFESSEUR TITULAIRE en surnombre :

M. BOUIX Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme J. CHARLES	Mathématiques
Mme M. DE POUQUES	Botanique
P. MURAOUR	Géophysique appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. MATTAUER	Géologie
P. CAILLON	Physique
G. TOURNE	Chimie
L. EUZET	Zoologie
J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie animale
H. ANDRILLAT	Astronomie
P. DEMANGEON	Géologie
Ch. SAUVAGE	Botanique
A. BONNET	Botanique
J. ROUZAUD	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES :

H. CHRISTOL	Chimie
E. GROUBERT	Physique
Mme M. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
J.P. LAFON	Mathématiques
A. STEINER	Psychophysiologie
G. LAMATY	Chimie
C. DELOUPY	Physique
L. GRIMBAST	Botanique
R. GAUFRES	Chimie
F. PROUST	Géologie
A. BASSOMPIERRE	Physique
A. MARTINEAU	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC	Mathématiques
A. STURER	Mathématiques
Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

E. SIAU

A MA MERE

A MA FEMME, A MON FILS

A TOUS LES MIENS

À MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur HOUSSERON
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier
Membre Correspondant de l'Académie
des Sciences.

A Monsieur le Professeur JACQUIER

Professeur à la Faculté des Sciences

A Monsieur le Professeur CHRISTOL

Professeur à la Faculté des Sciences

A Madame MOUSSERON-CANET

Maître de Recherche au C.N.R.S.

AVANT PROPOS

Le travail présenté ici a été effectué dans le laboratoire et sous la direction de Monsieur le Professeur Mousseron.

Avant de commencer mon exposé je suis très heureux d'exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Mousseron qui m'a fait l'honneur de m'accepter parmi ses élèves. Je ne saurais oublier que c'est à la haute qualité de son enseignement dispensé avec bienveillance tant en Ingéniorat que dans son laboratoire que je dois la majeure partie de ma formation scientifique. Son dynamisme, son enthousiasme pour la recherche scientifique resteront pour moi un exemple.

Qu'il soit assuré de ma respectueuse gratitude et de mon entier dévouement.

Je remercie Monsieur le Professeur Jacquier pour son enseignement, toujours dispensé avec clarté et précision et pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Christol pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce jury, pour son enseignement, ses judicieux conseils prodigués en 3ème année d'Ingéniorat et pour m'avoir guidé dans la réalisation de mon second sujet.

Madame Mousseron-Canet a dirigé ce travail avec patience et bienveillance ; son expérience et ses grandes connaissances en ont permis la réalisation. Je la remercie très sincèrement de m'avoir initié à la recherche et ne saurai oublier

les connaissances acquises sous sa direction. Qu'elle soit assurée de toute ma gratitude et de mon respectueux attachement.

Mes remerciements s'adressent également à tous les Professeurs de l'Ecole de Chimie et de la Faculté des Sciences qui ont contribué à ma formation scientifique.

Je remercie mes camarades de laboratoire qui par leur sympathie ont rendu ce travail plus agréable. Je salue ici la mémoire de mes regrettés camarades R. Marty et Ing Seng.

Je remercie également le personnel des laboratoires de Microanalyse, de Spectrographie, ainsi que les chimistes adjoints pour l'aide efficace qu'ils m'ont apporté.

Je remercie enfin le C.N.R.S. pour son aide matérielle qui a rendu possible la réalisation de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

L'ensemble de notre travail a trait aux isomérisations photochimiques réalisées dans la série des ionones.

Après les publications (1) (2) de Buchi et Yang décrivant le comportement en lumière U.V. de l' α et de la β ionone, il est apparu intéressant, de réaliser des isomérisations photochimiques analogues sur les acides de structure apparentée à celle de ces cétones. Ces isomérisations devaient conduire à des acides de structure cis dont la lactonisation aurait donné des δ lactones α β éthyléniques.

Les résultats obtenus sur les acides α et β cyclo-citrylidène acétique et leurs esters méthyliques, nous ont incité à refaire les irradiations de l' α et de la β ionone, et à compléter ainsi les résultats obtenus par les auteurs (1) (2).

Après un premier chapitre consacré aux possibilités offertes par la photochimie, nous exposerons dans un deuxième et un troisième chapitre les résultats obtenus dans les séries de l' α et de la β ionone.

Les chapitres quatre et cinq porteront sur les isomérisations observées dans les séries de la déhydro β ionone et de la β ionone substituée, tandis qu'un sixième chapitre terminera cet exposé avec les isomérisations photochimiques de la ϕ ionone et du citral.

C H A P I T R E I

Afin de situer notre travail dans le contexte bibliographique il est nécessaire d'effectuer une brève revue des possibilités de transformations offertes par la photochimie.

Sous l'influence du rayonnement U.V. une molécule acquiert de l'énergie ; elle passe de son état énergétique fondamental à un état excité. Cet état excité est responsable des transformations ultérieures ; en effet la molécule excitée peut :

- Soit émettre sous forme de fluorescence ou de phosphorescence la totalité ou une partie de l'énergie acquise.
- Soit transférer son énergie à une autre molécule.
- Soit modifier sa structure par transfert d'énergie interne.

Sans être rigoureuse cette classification permet de rendre compte des principaux phénomènes observés en photochimie.

A - EMISSION DE LUMIERE

La molécule excitée peut revenir à son état fondamental en restituant l'énergie acquise ; elle pourra le faire par émission de lumière. Cette émission sera de la fluorescence ou de la phosphorescence et suivant l'état excité de la molécule on aura l'une ou l'autre forme de réémission d'énergie, il importe donc de définir l'état excité de la molécule (3).

Dans l'état fondamental chaque électron est apparié avec un autre, leurs quatre nombres quantiques sont identiques et le Principe de Pauli impose des Spins opposés. Si on apporte de l'énergie (lumineuse par exemple) un des électrons de la paire initiale peut passer à un niveau électronique d'énergie

plus élevé, les quatre nombres quantiques des deux électrons sont par suite différents et le Principe de Pauli n'impose rien au spin des électrons. Il y a donc deux possibilités pour la paire d'électrons :

- Ils ont des spins opposés
- ou des spins parallèles.

Dans le premier cas le moment résultat de spin est nul, la multiplicité spectrale est égale à 1; on dit que l'état excité est un singulet.

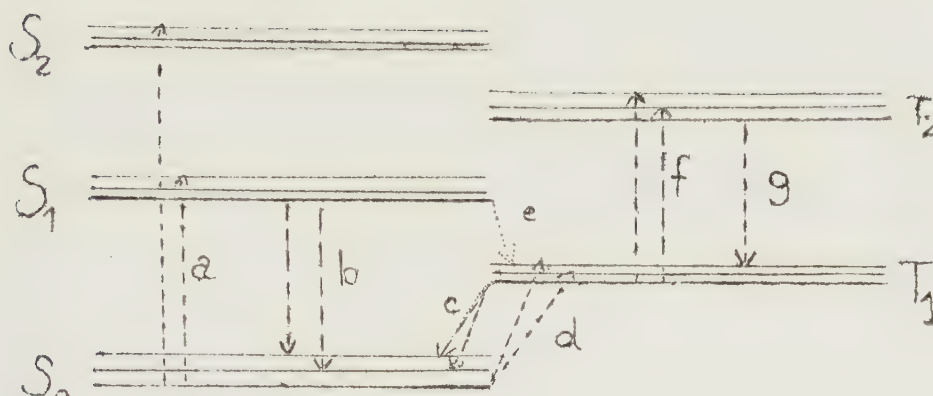
Dans le deuxième cas le moment résultant de spin est égal à 1; la multiplicité spectrale est égale à 3. On dit que l'état excité est un triplet.

Le retour de l'état excité singulet à l'état fondamental se fait avec émission de fluorescence (4) alors que la phosphorescence est due au retour de l'état excité triplet ou diradical à l'état fondamental (5) (6). L'état de triplet correspond à l'état métastable proposé par Jablonski pour expliquer la phosphorescence (7).

Ces émissions de lumière se font à des longueurs d'onde plus grandes que celle de la lumière incidente. La phosphorescence se faisant elle-même à une longueur d'onde plus grande que la fluorescence (3) (4).

Diagramme de Jablonski: (page suivante)

On peut voir que le niveau d'énergie de l'état de triplet est plus bas que celui de singulet (Règle de Hund) (3)



- a singlet - singlet absorption
- b fluorescence
- c phosphorescence, conversion interne, extinction par le solvant
- d singlet-triplet absorption
- f triplet-triplet absorption
- g conversion interne

S_0 correspond à l'état fondamental (singulet non excité)
 S_1 singulet excité
 T_1 état métastable (état triplet) de Jablonski

La durée de vie (τ) de l'état excité triplet (τ de 10^{-4} sec. à quelques secondes) est beaucoup plus grande que celle de l'état excité singulet (10^{-9} à 10^{-6} sec.) ce qui permet d'expliquer l'efficacité du triplet dans l'initiation de réactions secondaires (photosensibilisation).

Il est également important de souligner les propriétés magnétiques très différentes de ces deux états excités :

- diamagnétisme pour le singulet
- paramagnétisme pour le triplet.

Kasha et Becker ont trouvé (6b) dans la série des porphyrines que des molécules possédant des ions métalliques paramagnétiques (Cu^{++} , Ni^{++}) montrent une forte phosphorescence tandis que des molécules contenant des ions métalliques non paramagnétiques (Hg^{++} , Zn^{++}) donnent une forte fluorescence mais pas de phosphorescence. La mesure du paramagnétisme de l'eosine irradiée en solution dans l'acide borique a conduit Lewis (5) (6) à expliquer la phosphorescence de cette solution par l'existence d'un état excité triplet.

B - TRANSFERT D'ENERGIE A UNE AUTRE MOLECULE

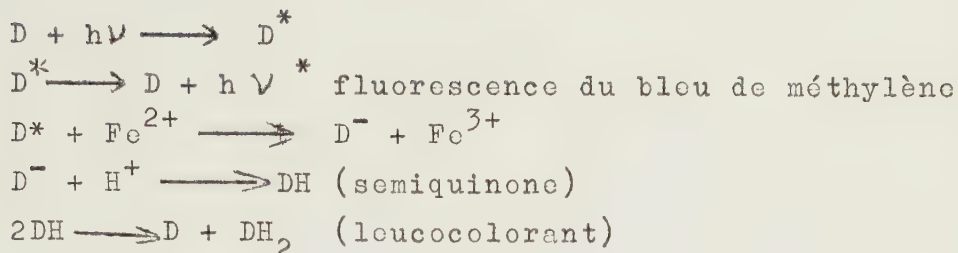
Deux cas seront envisagés : les réactions chimiques (8) (9) des molécules excitées et la photosensibilisation.

I - REACTIONS CHIMIQUES DES MOLECULES EXCITEES

a) Transfert d'électron (10)

Les électrons de la paire initiale, sont situés à des niveaux électroniques différents dans la molécule excitée. Si cette molécule capture un électron (par collision) il vient occuper l'orbitale vacante et le retour de l'état excité à l'état fondamental ne peut se faire. Il y a extinction de fluorescence. De ce transfert d'électron résulte un ion négatif et un radical.

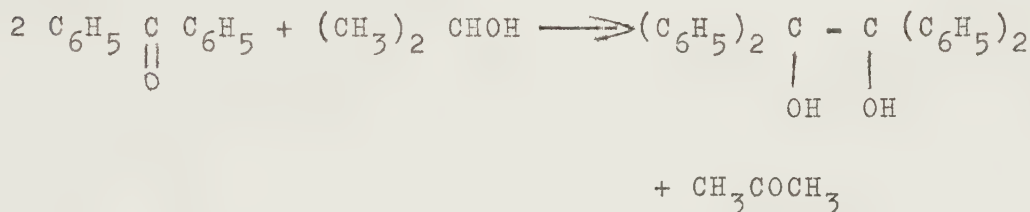
Le mécanisme est observé dans l'extinction de la fluorescence du bleu de méthylène par les ions ferreux en solution aqueuse (10)



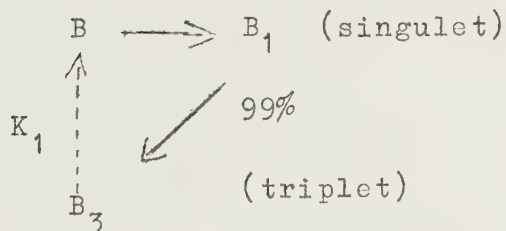
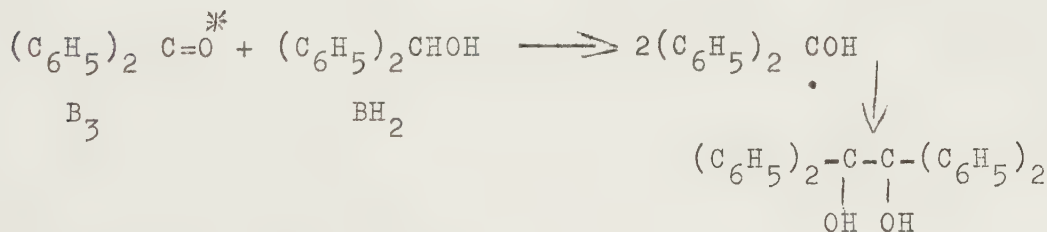
b) Transfert d'atome

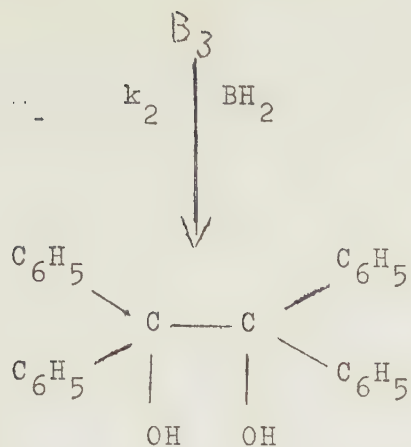
Il y a arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule de substrat par la molécule excitée, amenant la réduction de cette dernière (11).

Ainsi la réduction de la benzophénone en benzopinacol par un alcool est connue (12)



Le mécanisme de cette réduction a été donné récemment par Hammond (13) (14)

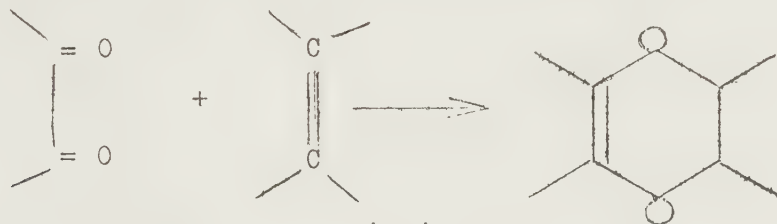




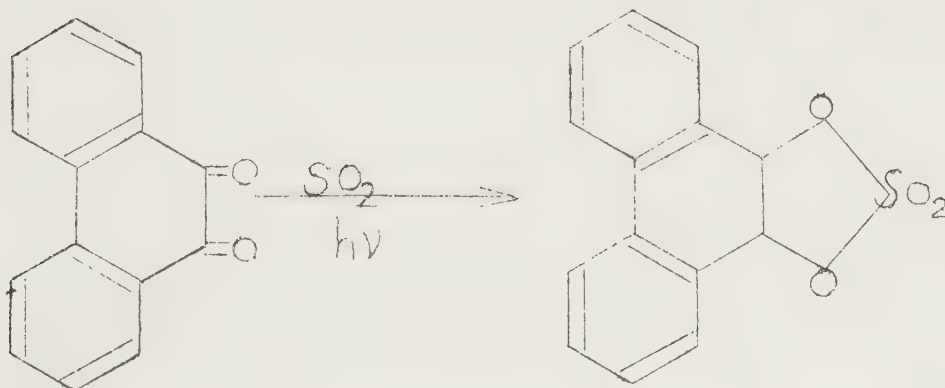
C'est la benzophénone dans un état excité triplet qui donne la réaction $\frac{k_2}{K_1} = 200$ il n'y a pas de fluorescence mais une faible phosphorescence bleue à la température de 77°K

c) Réactions d'addition

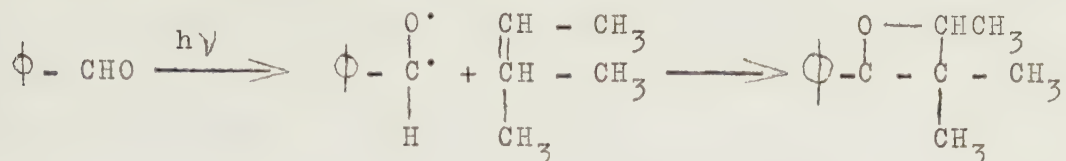
Ces réactions sont assez nombreuses (8) (9). En exemple la formation d'hétérocycle dioxannique (15).



ou de sulfates cycliques (16)



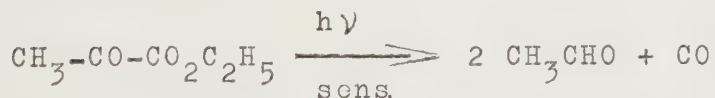
Dans beaucoup de cas la molécule excitée peut être considérée sous forme de diradical (17)



II - PHOTSENSIBILISATION

La molécule excitée transmet son énergie à une autre molécule amenant la transformation de cette dernière. Ainsi le cis pipérylène (18) irradié sans sensibilisateur n'évolue pas car il ne peut atteindre le niveau énergétique suffisant pour amener son isomérisation, alors qu'en présence de benzophénone (18) on obtient un mélange de cis et de trans pipérylène. C'est le transfert d'énergie de l'état de triplet (13) de la benzophénone au cis pipérylène induisant l'état de triplet de ^{ce} dernier qui est responsable de l'isomérisation observée.

Un cas semblable est celui de la photolyse du pyruvate d'éthyle (19) dont le rendement est accru par la présence de benzophénone.



Parmi les réactions de photosensibilisation, il faut noter la place particulièrement importante occupée en photochimie par ^{les} oxydations photosensibilisées dont on peut considérer deux types :

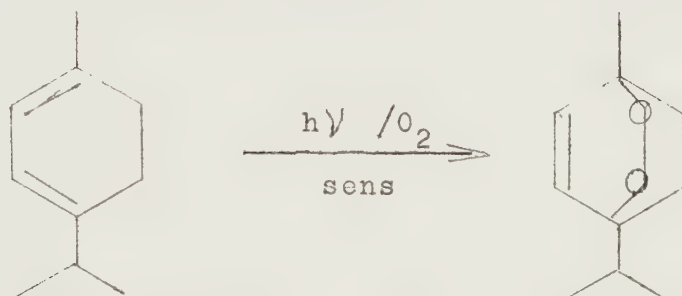
- a) peroxydations
- b) hydroperoxydations.

Dans les deux cas le sensibilisateur sera un colorant (bleu de méthylène, eosine) qui sert plutôt de véhicule à l'oxygène (20) qu'à un transfert d'énergie.

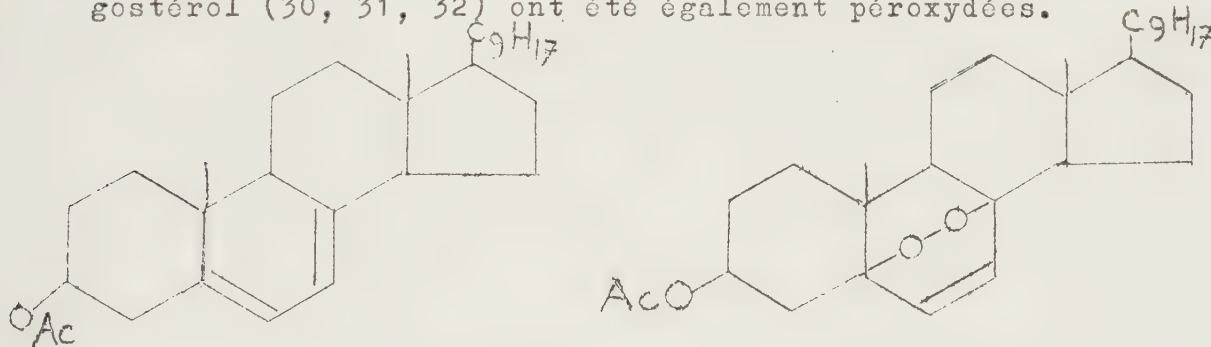
a) Péroxydations

Ces fixations d'oxygène s'appliquent aux diènes 1-3 homoannulaires.

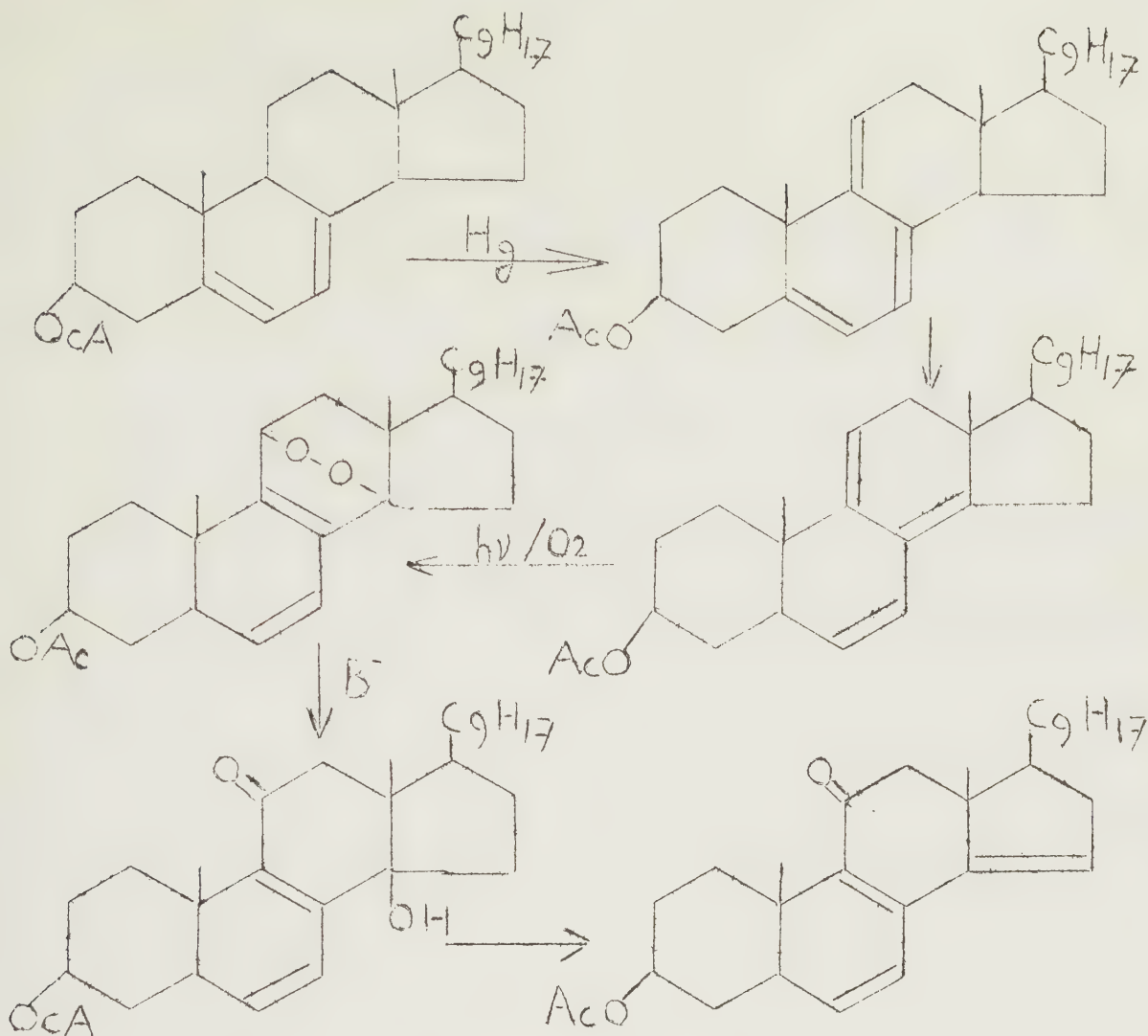
Par exemple la peroxydation de l' α terpinène en ascaridole (21, 22, 23, 24) découverte par Schenck .



Des structures analogues comme celles de l' α phéllandrène (25, 26, 27), de l'acide lévopimarique (28, 29), de l'ergostérol (30, 31, 32) ont été également peroxydées.



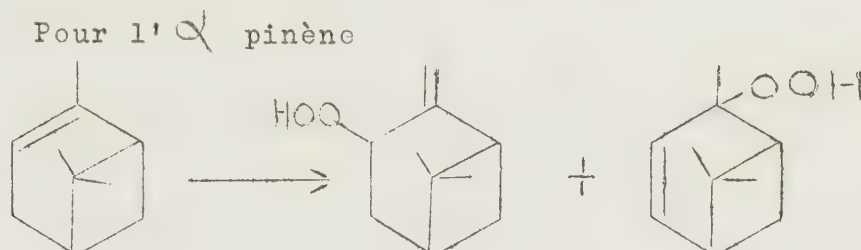
Notons au passage la synthèse des cortisones (33), réalisée à partir de l'ergostérol, qui est une utilisation de ces formes de peroxydes.



Il faut remarquer que la peroxydation facile des diènes homoannulaires 1-3 provient de leur structure *s-cis* alors que dans la série acyclique de structure *trans* préférentielle il y a décomposition ou polymérisation avant stabilisation par passage à la forme peroxyde (34). On a montré l'analogie (35) de cette peroxydation avec la réaction de Diels Alder toutefois il ne s'agit là que d'une analogie d'écriture (34).

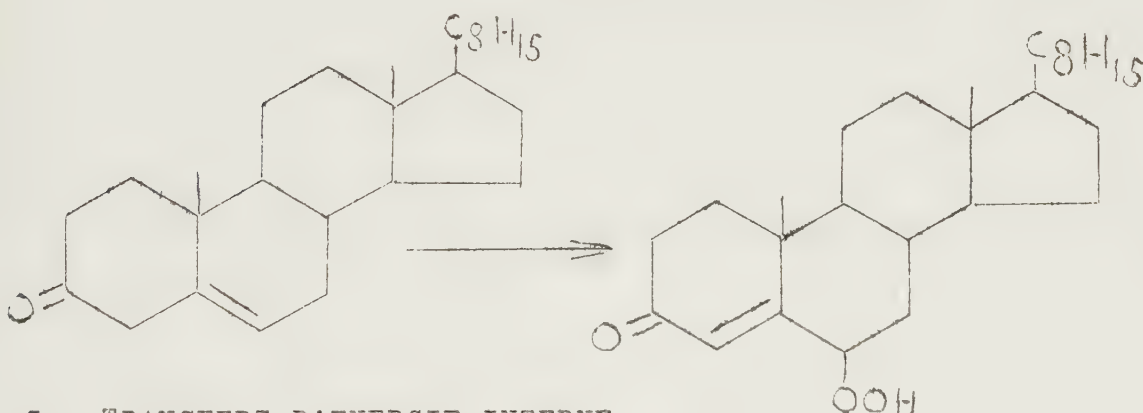
b) Hydroperoxydes d'oléfines

Nous retrouvons ici le travail de l'école de Schenck en particulier sur l' α pinène, le β pinène, le terpinolène (20) l'allocymène (36)



Ces hydroperoxydations sont également trouvées en série stéroïde (37) (38).

Ainsi pour la Δ_5 cholesténone (37)



c - TRANSFERT D'ENERGIE INTERNE

Dans les transferts d'énergie interne, de la molécule excitée, trois cas sont à considérer :

- 1. conversion interne
- 2. dissociation et photolyse
- 3. isomérisation et réarrangement

1 - Conversion interne (10)

C'est le cas où il y a désactivation avant émission de fluorescence ; ceci arrive quand il y a intersection des

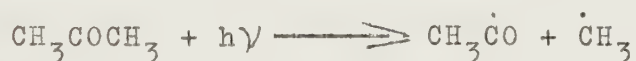
surfaces d'énergie potentielle de l'état excité et de l'état fondamental. La transition sans émission de lumière se fait à ce point d'intersection situé à un niveau vibrationnel élevé de l'état fondamental. Cette énergie vibrationnelle est rapidement dégradée en énergie thermique à travers des collisions intermoléculaires.

2 - Dissociations et photolyses

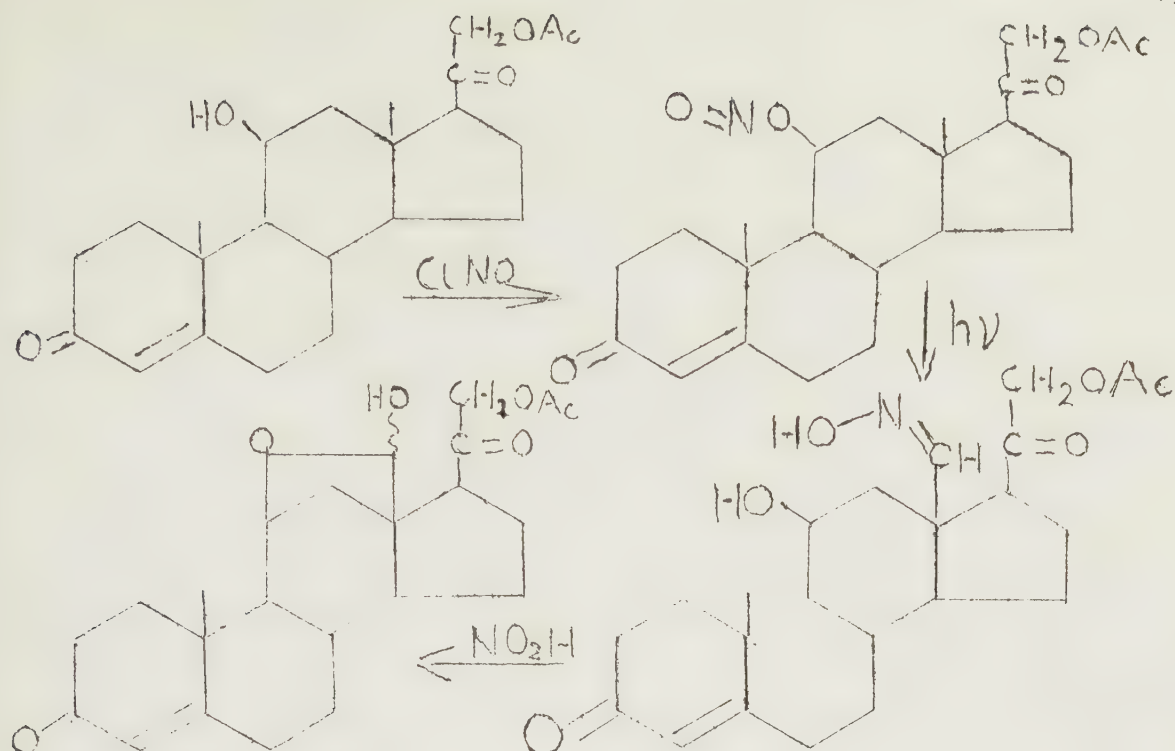
L'absorption des photons peut amener la rupture d'une liaison. Généralement la liaison rompue est la responsable de l'absorption (exemple des disulfures, des composés azo) (10) (80).

Cependant quand l'énergie de liaison du groupe chromophore est plus forte que celle du quantum absorbé cette énergie peut être transférée par résonance sur une autre liaison et cette dernière rompue (10).

Ainsi l'irradiation de l'acétone donne les radicaux (8) méthyl et acétyl quoique la lumière soit absorbée par le carbonyle.



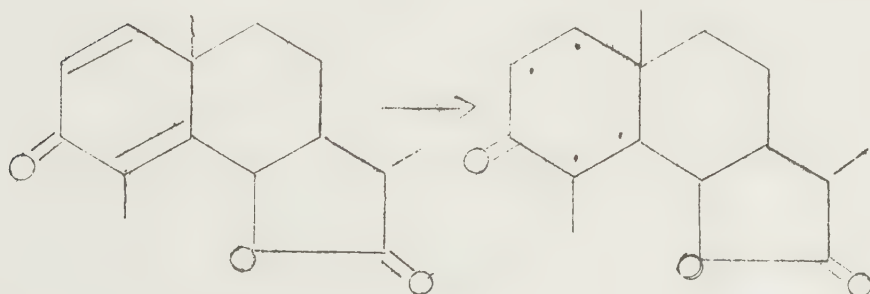
Un cas très intéressant de photolyse est celui des nitriles (39). Le processus primaire de cette photolyse est une dissociation homolytique en deux fragments possédant assez d'énergie pour donner des réactions ultérieures. Il y a, en particulier, formation de radicaux alkoxy, suivie de l'arrachement par ces derniers d'un hydrogène intramoléculaire d'une façon stéréospécifique et la combinaison du radical C[•] résultant avec NO pour donner un nitrosomonomère, un nitrosodimère ou une oxime. Ce processus est appelé réaction de Barton (40) (41). Rappelons en effet, parmi les travaux de cet auteur la synthèse de l'aldostérone à partir de l'acétate de corticostérone.

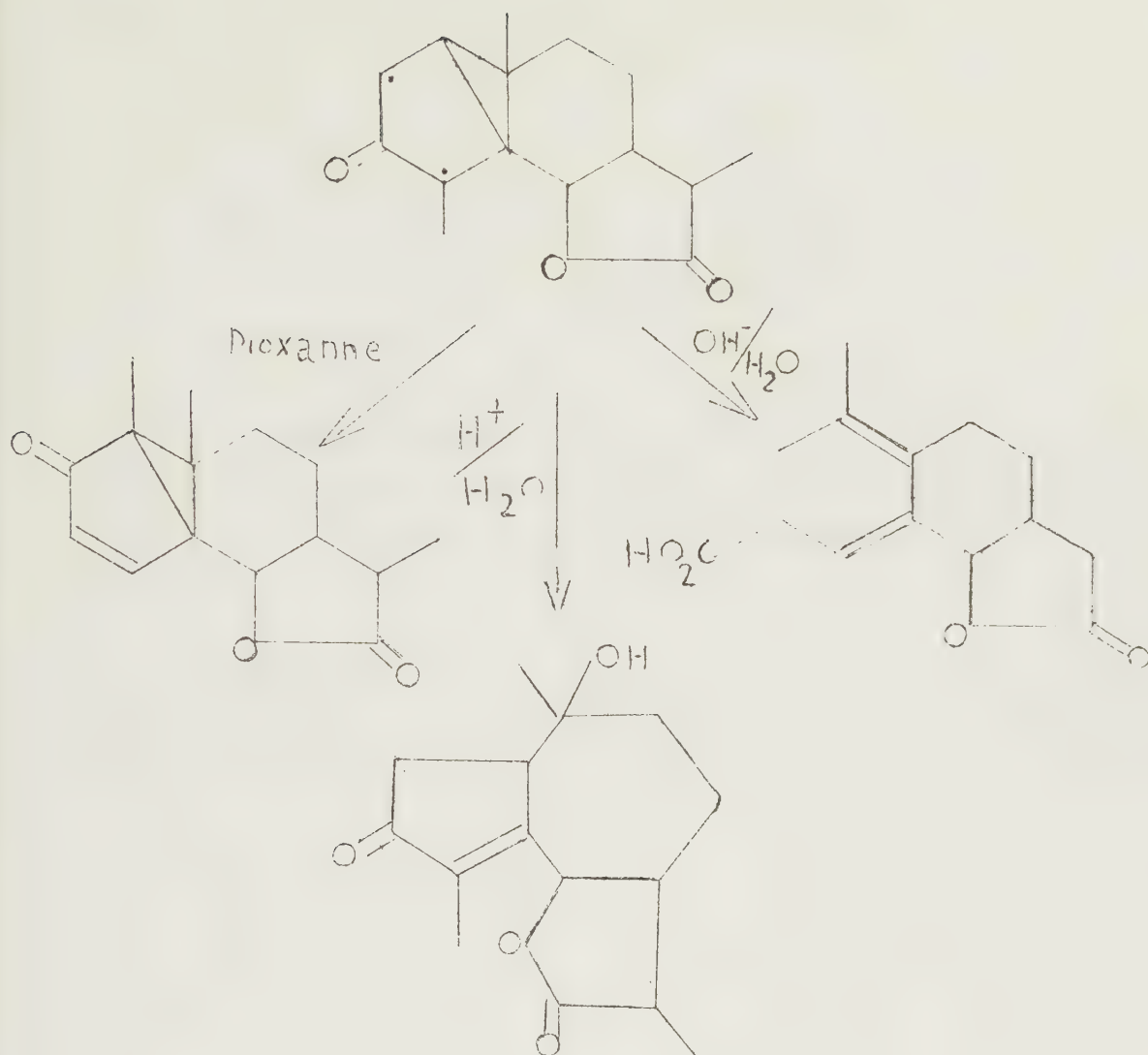


Il faut remarquer que cette synthèse consistant en l'oxydation du méthyle C_{18} est particulièrement difficile par les voies classiques (41 b).

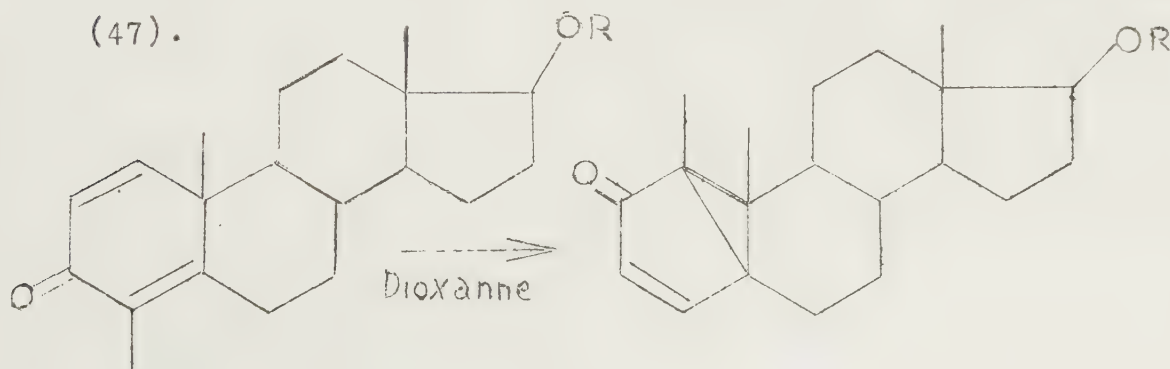
3 - Réarrangements

Par transfert interne de l'énergie acquise la molécule peut subir de profonds réarrangements. Ainsi la santonine (42) évolue pour donner de la lumisantonine, de la lactone isophotosantonique, de l'acide photosantonique suivant le solvant utilisé (43, 44, 45, 46) dans l'irradiation.





La lumisantonine possède un cyclopropane. Il n'est donc pas étonnant que des diénones analogues à la santonine donnent des produits cyclopropaniques par irradiation. Ainsi (47).

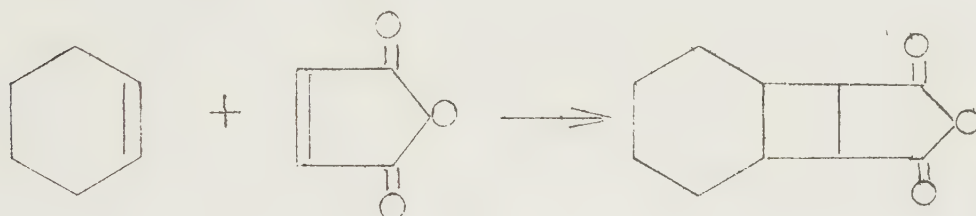


Cette formation de cyclopropanes est d'ailleurs retrouvée dans les irradiations de diènes 1-4 (48)

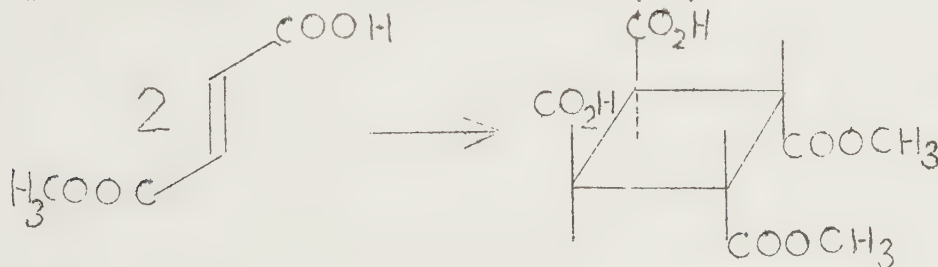


Mais dans ce cas il y a également formation d'un cyclobutane. Ces formations de cyclobutanes sont très souvent observées (49) soit dans des réactions d'addition soit par réarrangements.

Les réactions d'addition pourront se faire entre deux molécules éthyléniques différentes, (49) comme l'addition de l'anhydride de l'acide diméthyl maléique au cyclohexène.



Soit entre deux molécules identiques. C'est le cas souvent observé des dimérisations (49)



Les réactions d'isomérisation donnant des cyclobutanes seront de 3 types :

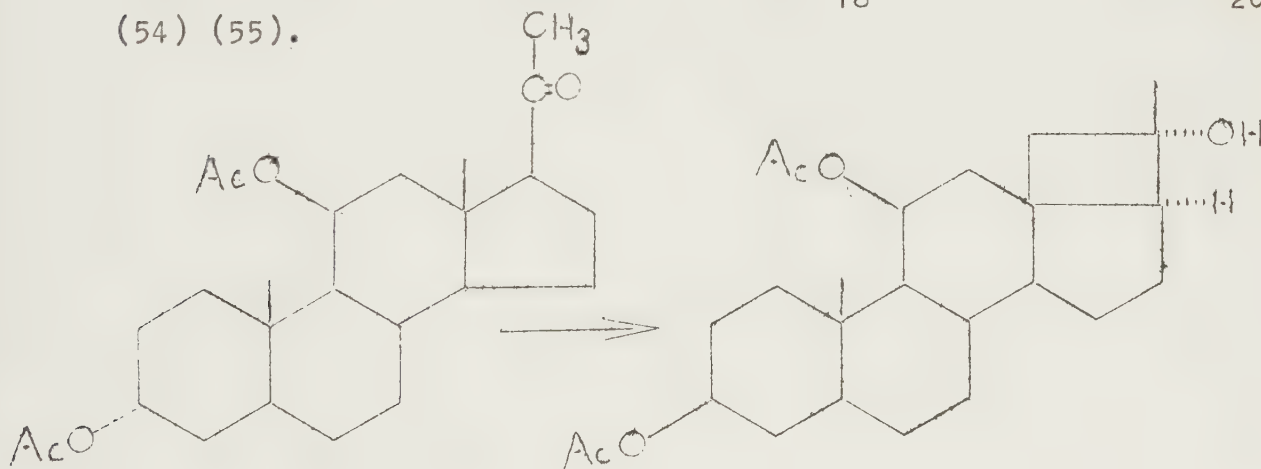
- Isomérisation des diènes 1-3 (52)



- Isomérisation des $\alpha\beta$ dicétones (53)



- En série stéroïde il y aura formation de cyclobutanol par arrachement d'un hydrogène du méthyl C_{18} par le carbonyle C_{20} (54) (55).

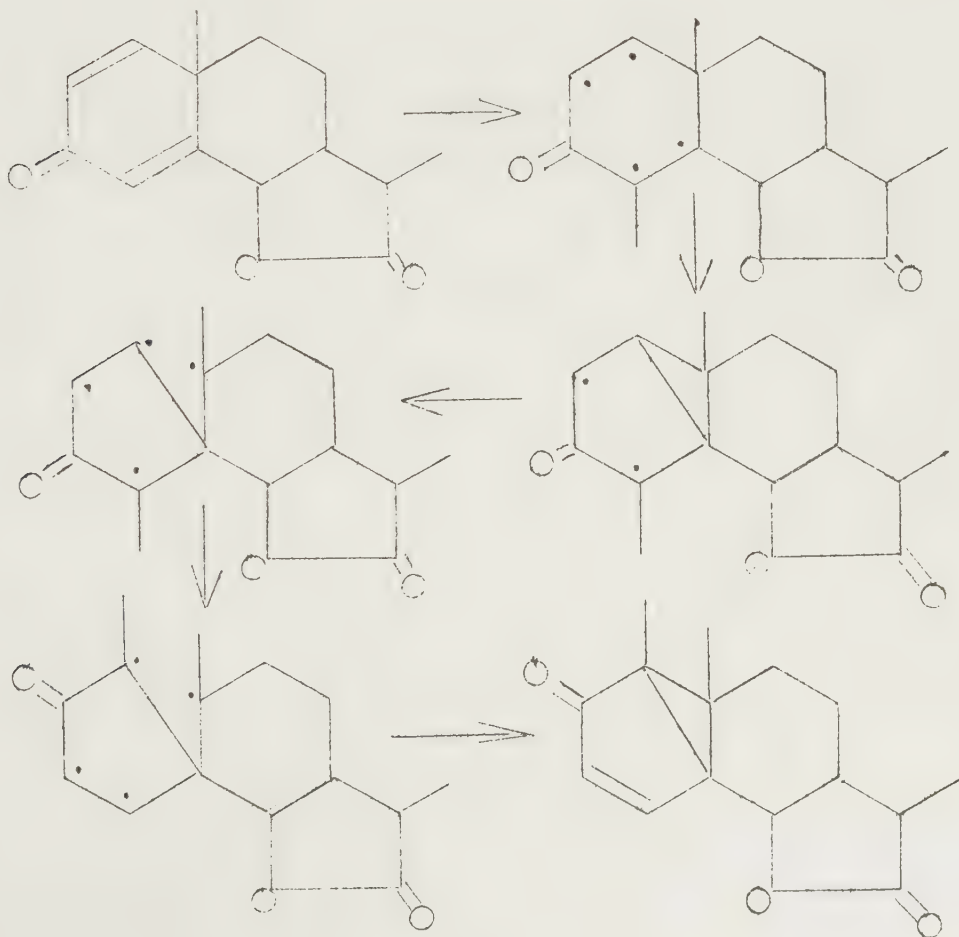


Conclusion

Deux idées peuvent se dégager de cette brève revue bibliographique : la formation de diradicaux (triplets) et le passage par des cycles transitoires à 6 éléments lors des transformations photochimiques.

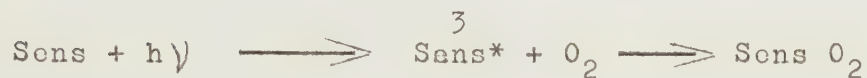
a) Les formes diradicalaires ou triplets sont responsables de la phosphorescence quand celle-ci est observée. Par ailleurs Hammond (13, 14, 18, 19, 51) a prouvé que l'état excité de la benzophénone est un diradical, notion qu'il a pu étendre à un certain nombre de cétones (18) (acétophénone, acéto-
tone, benzile) et il a montré l'importance de cet état excité triplet dans les réactions photosensibilisées. Schenck apporte les mêmes conclusions : passage par triplet dans les réactions de formation de cyclobutanes photosensibilisées (49) et les réactions de photooxydation (16, 25) en accord en cela avec Bowen (56). Dans les réactions d'addition (8,9,15, 17,57) on admet implicitement la présence de diradicaux.

En passant à des formes diradicalaires on peut écrire (58) les mécanisme de transformation de la santonine. Ainsi pour la formation de la lumisantonine

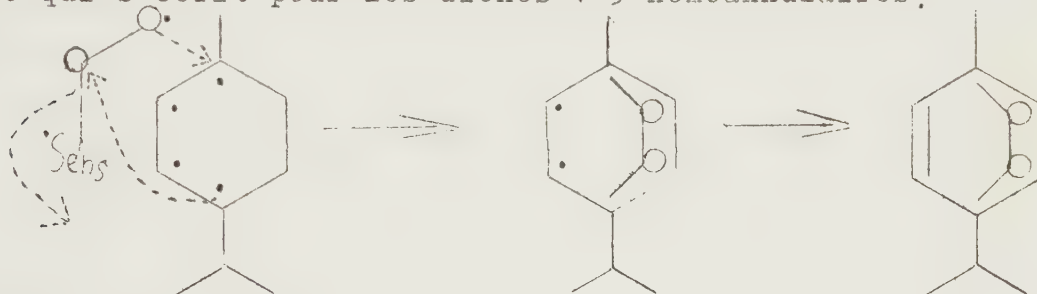


b) La deuxième remarque concernant le passage intermédiaire par un cycle à 6 éléments est vérifiée par un grand nombre de transformations.

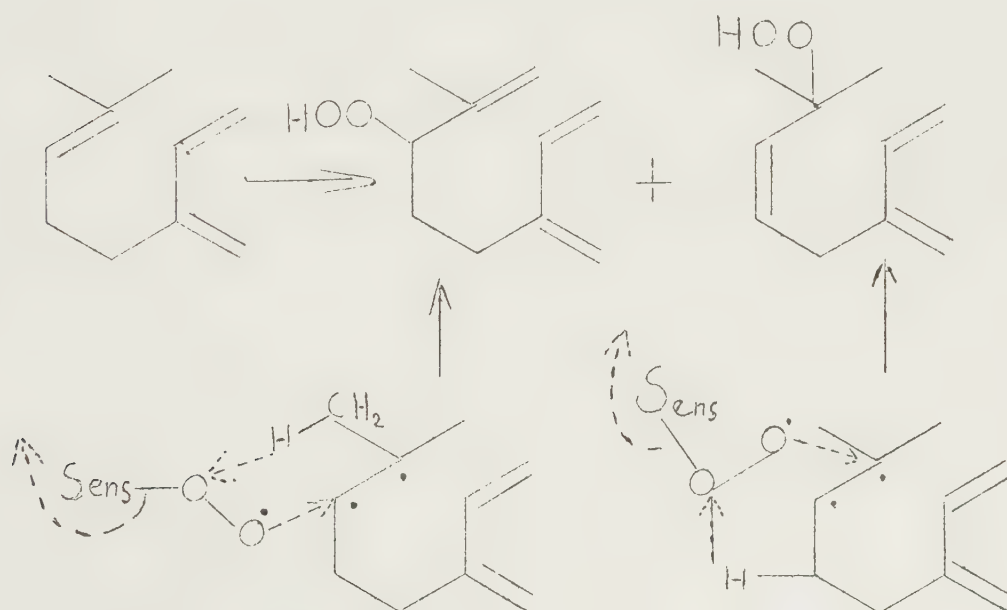
Ainsi pour les photooxydations (20) (37).



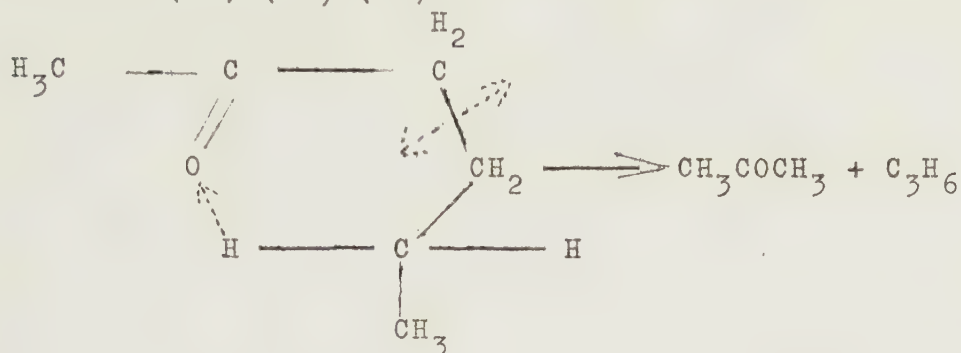
Ce qui s'écrit pour les diènes 1-3 homoannulaires :



Tandis que pour les hydroperoxydes d'oléfinés telles que le myrcène (59) il y a deux possibilités

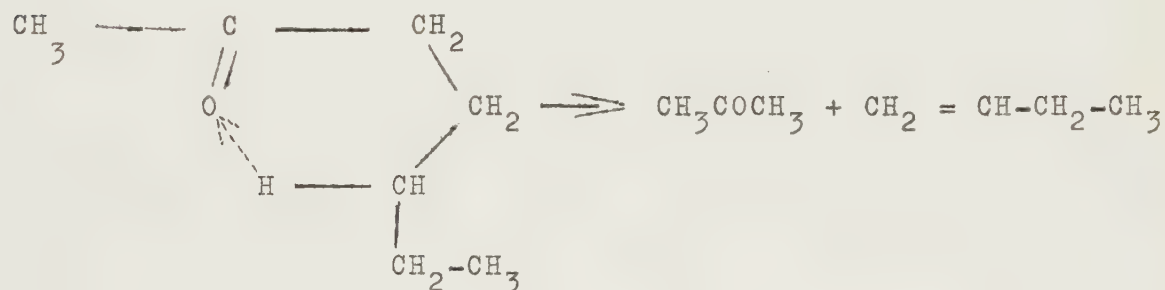


Pour les photolyses de cétones possédant au moins trois carbones linéaires adjacents au carbonyle, le mécanisme est le suivant (60) (61) (62)

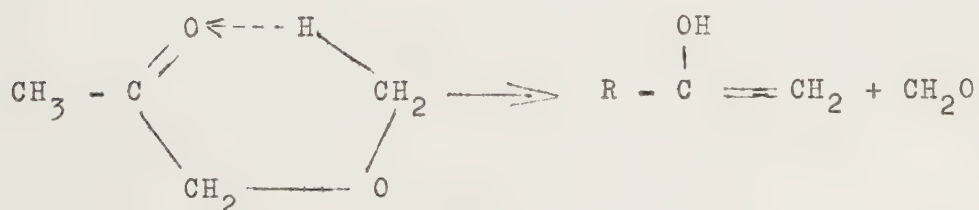


Il y a formation de l'énol de la cétone (63) par arrachement d'un H sur le C₃ et rupture de la liaison C₁-C₂ par rapport au carbonyle.

Ce mécanisme a été vérifié (64) : il se forme bien le 1 butène par photolyse de la n amyl acétone.

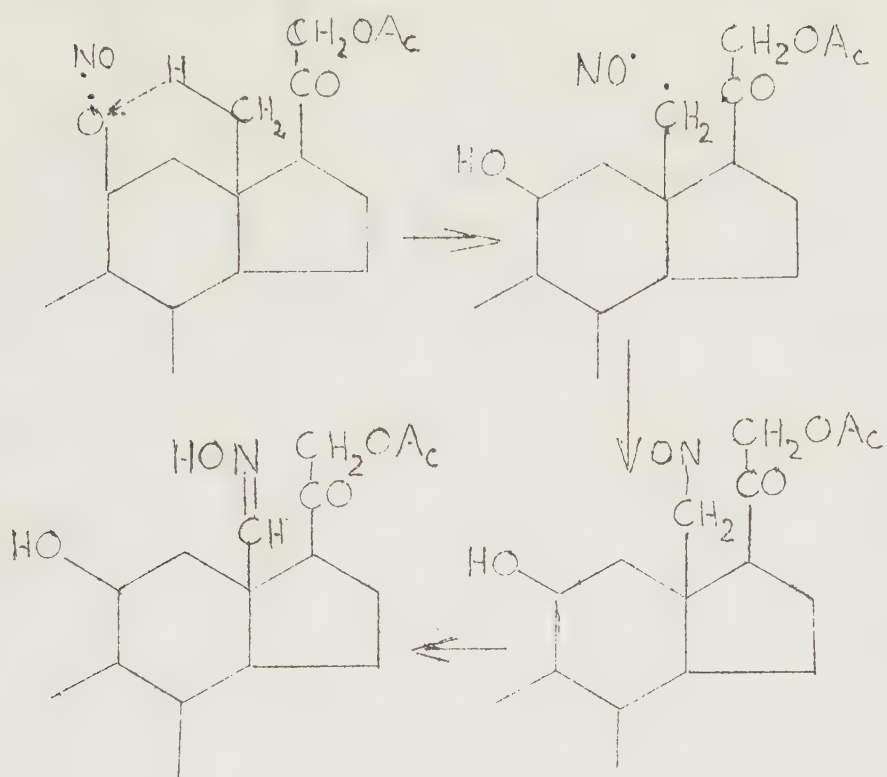


alors que la photolyse de la méthoxy acétone (65) donne du formol

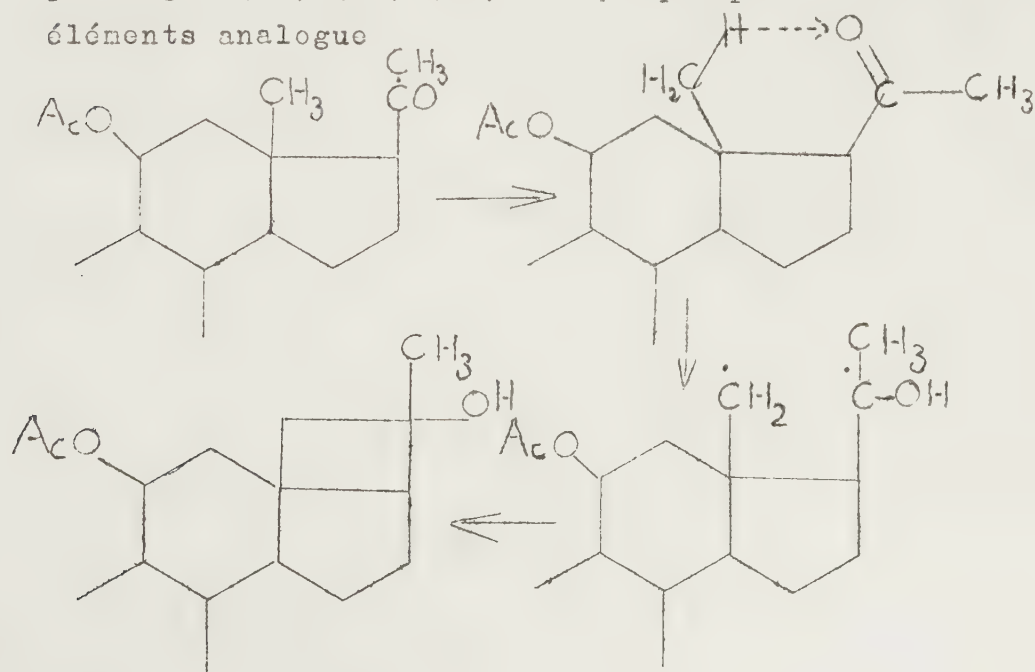


Il a été prouvé (39) également que la réaction de Barton (40) (41) (photolyse des nitrites) se fait à travers un système transitoire à 6 éléments qui s'écrit de la façon

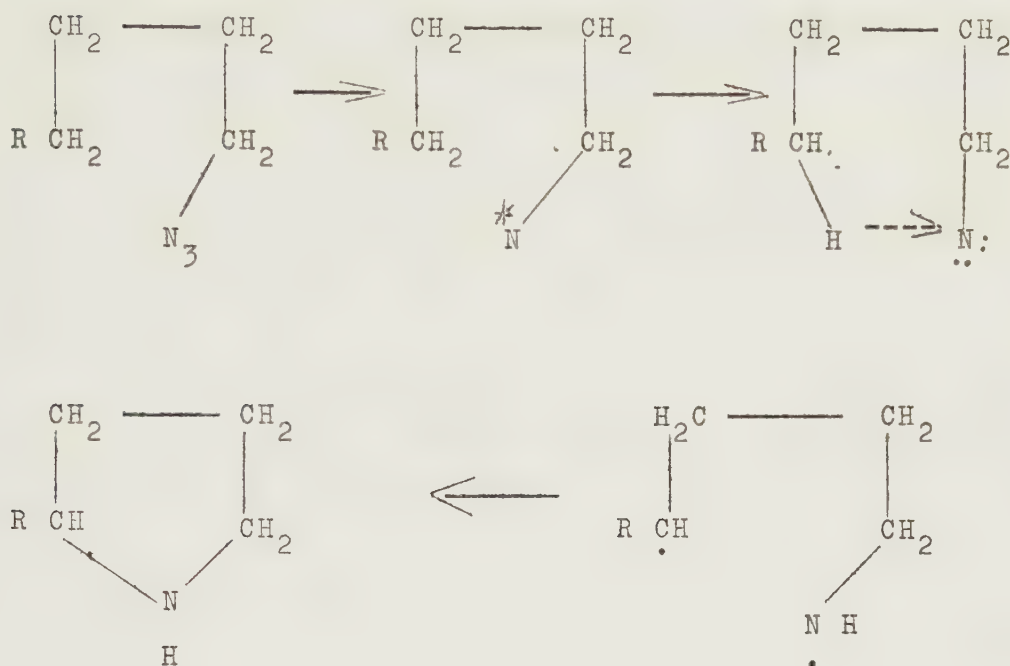
indiquée ci-dessous :



La réaction de formation de cyclobutanol décrite par Jeger (54) (55) (66) s'explique par un mécanisme à 6 éléments analogue



Le dernier exemple de ce mécanisme à 6 éléments sera le réarrangement des nitrènes proposé par Barton (67)

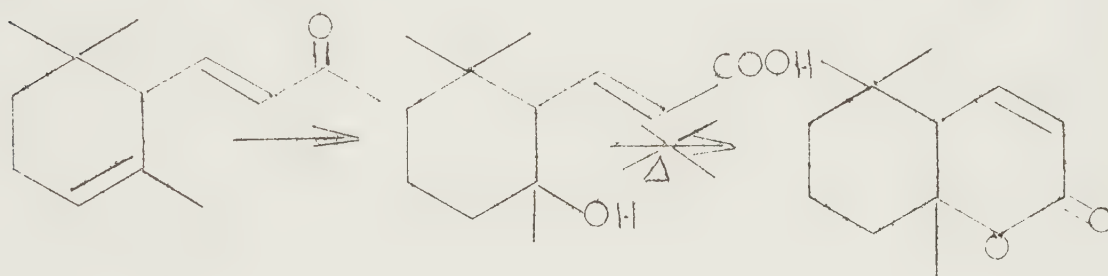


Nous n'insisterons pas davantage sur ces données de la littérature. Toutefois nous verrons que les isomérisations photochimiques de doubles liaisons, observées dans la série des ionones, constituent elles aussi une justification des états de transition cycliques privilégiés à 6 éléments.

C H A P I T R E I I

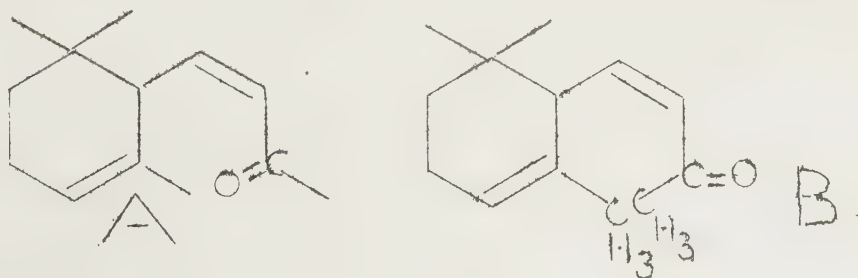
IRRADIATIONS DANS LA SERIE DE L' α IONONE

La structure trans de la chaîne latérale de l' α ionone a été établie (68) en étudiant la lactonisation de l'acide alcool correspondant :



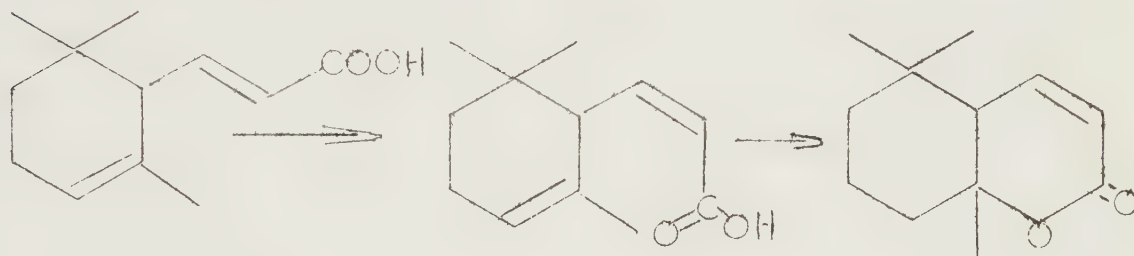
Cet acide alcool ne se lactonise pas, il est donc de structure trans. Cette conclusion a pu être étendue à l' α ionone, car il a été prouvé (69) que la réaction haloforme qui a permis l'oxydation de la chaîne latérale ne provoque pas de changements stériques.

Le passage de la forme trans à une forme cis α ionone a été réalisé par voie photochimique (1) et la cis α ionone décrite. Elle possède la structure (A) cis- δ -cis l'encombrement des méthyles empêchant l'autre forme d'écriture (B) cis- δ -trans :



A partir de ces résultats, l'isomérisation photochimique d'acides trans $\alpha\beta$ insaturés possédant également une double liaison ou un OH en δ par rapport au groupe COOH pouvait permettre l'obtention d'acides cis, ces derniers conduisant à des lactones $\alpha\beta$ éthyléniques dont on aurait eu ainsi une méthode de préparation intéressante.

Pour l'irradiation de l'acide α cyclocitrylidène acétique I obtenu par réaction haloforme sur l' α ionone (69) nous pensions pouvoir écrire : acide trans $\rightarrow$ acide cis $\rightarrow$ lactone $\alpha\beta$ éthylénique.



L'acide I a été mis en solution chloroformique 1 % (3 g. d'acide / 300 cc CHCl_3) et irradié en lumière U.V. pendant 72 heures, sous azote pour éviter les fixations d'oxygène.

Nous avons pu observer en suivant l'irradiation par spectrophotométrie infrarouge l'élargissement et le déplacement vers les plus courtes longueurs d'onde de la bande C=O de l'acide à 1690 cm^{-1} le raccourcissement simultané de la bande de conjugaison C=C à 1640 cm^{-1} et de la bande HC=CH trans à 985 cm^{-1} ; en U.V. le max. d'absorption à $210\text{ m}\mu$ s'applatit.

L'irradiation est arrêtée quand la bande de conjugaison à 1640 cm^{-1} a pratiquement disparue. Le spectre I.R. présente alors deux bandes carbonyles ν C=O à 1780 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} .

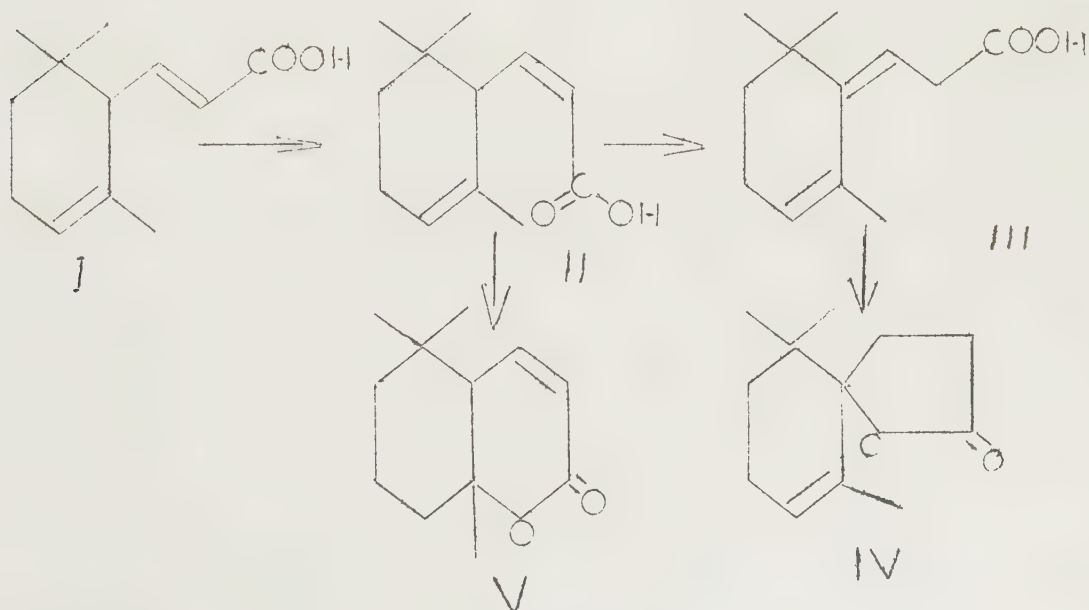
Un lavage à la soude à froid permet de séparer une partie neutre d'une partie acide (50%).

La partie neutre présente en I.R. les deux vibrations

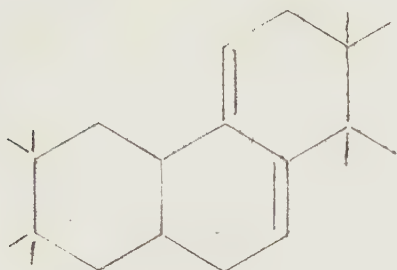
$C=O$ à 1780 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} pouvant correspondre respectivement aux vibrations $C=O$ d'une γ et d'une δ lactone. En U.V. ce mélange présente une absorption à $220\text{ m}\mu$ $\epsilon = 3000$

La chromatographie sur alumine neutre permet d'isoler la γ lactone cristallisée (IV) (F 62) qui ne présente pas d'absorption U.V., pour les fractions enrichies en δ lactone on note un accroissement de l'absorption U.V. à $220\text{ m}\mu$ $\epsilon = 4500$.

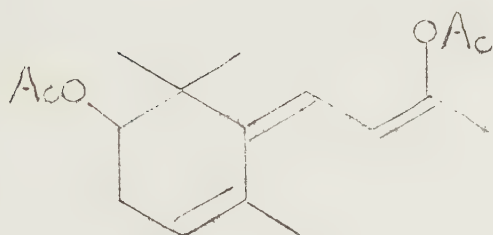
L'examen de ces spectres U.V. permet d'avancer que la γ lactone (IV) doit être saturée tandis que la δ lactone insaturée est responsable de l'absorption du mélange à $220\text{ m}\mu$. De plus la formation d'une γ lactone saturée ne peut s'expliquer que par la migration de la double liaison de la position 1-2 à 2-3 par rapport au carbonyle. Ceci est confirmé par l'examen des parties acides de l'irradiation pour lesquelles on note en I.R. une vibration $C=O$ à 1715 cm^{-1} , la largeur de cette bande laissant supposer qu'elle correspond à deux vibrations acides. En U.V. un maximum à $210\text{ m}\mu$ qui peut correspondre au produit initial est observé ainsi que des épaulements à $230, 240, 250\text{ m}\mu$ caractéristiques des systèmes retro (doubles liaisons conjuguées endo-exo).



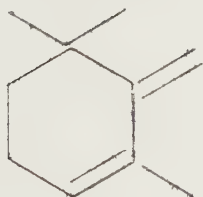
En effet, une absorption maximale à trois sommets (un principal encadré de deux autre sommets moins intenses) est caractéristique des composés à diène conjugué endo-exocyclique. Par exemple



$$\lambda_{\max} \quad 236, 243, 251 \text{ m}\mu (70)$$



$$\lambda_{\max} \quad 261, 276, 286 \text{ m}\mu (71)$$



$$\lambda_{\max.} \quad 229, 235, 242 \text{ (71)(89)}$$

La lactonisation par HCO_2H des parties acides de l'irradiation nous a permis d'isoler après chromatographie la γ lactone (IV) déjà obtenue ainsi que la δ lactone (V) absorbant à 220 m μ en U.V. $\epsilon = 8500$. Ceci confirme donc qu'après irradiation de I il reste un mélange d'acides II et III donnant respectivement les lactones V et IV sous l'action de l'acide formique.

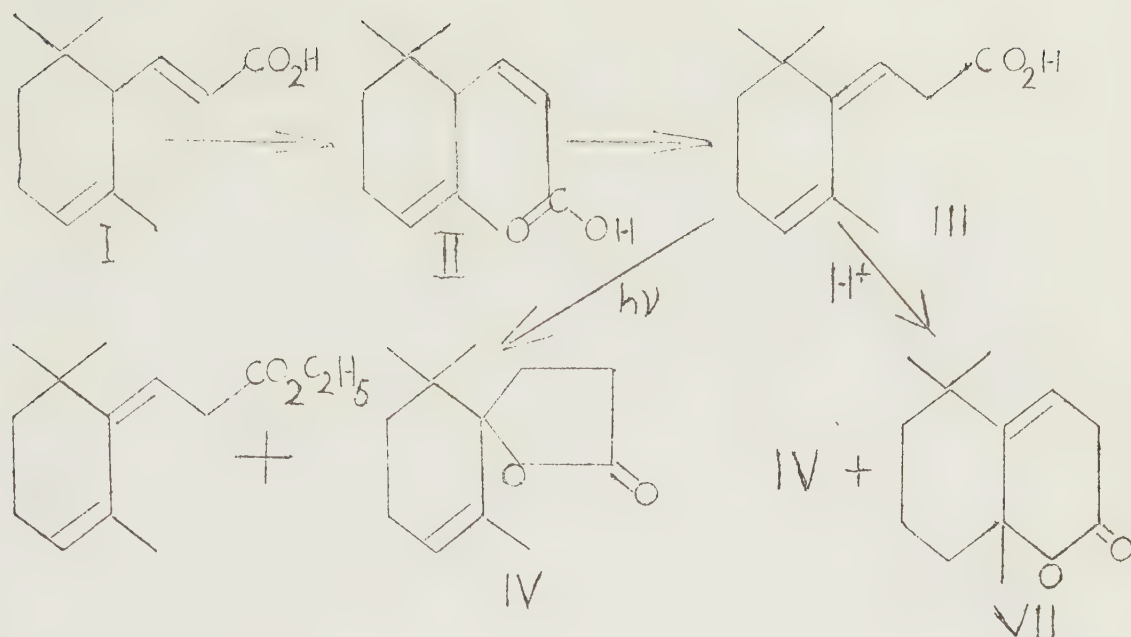
L'irradiation de I en solution alcoolique dans les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'irradiation dans le chloroforme donne un résultat légèrement différent. Les parties

neutres de l'irradiation présentent en effet en I.R. une bande C=O à 1780 cm^{-1} (caractéristique de IV) et une bande C=O à 1730 cm^{-1} ; cette dernière deux fois plus intense que l'autre. Une chromatographie sur alumine permet de séparer un ester (VI) saturé dont le spectre I.R. montre les bandes C=O à 1730 cm^{-1} et C-O à 1175 cm^{-1} et le spectre U.V. les maxima des produits retro à 230, 240, 250 m μ avec $\epsilon_{240} = 7000$. On ne note à aucun moment l'apparition de δ lactone insaturée. Il y a donc passage intégral de l'acide I en acide III par l'intermédiaire de II suivie de l'estérification partielle de III. Il est à remarquer qu'une estérification n'est pas anormale en photochimie Barton (46) a obtenu l'ester éthylique de l'acide photosantonique par irradiation de la santonine dans l'alcool.

La saponification de cet ester VI donne évidemment l'acide retro III avec les absorptions U.V. à 230, 240, 250 m μ $\epsilon_{240}=4000$ et $\nu_{\text{C=O}} = 1715\text{ cm}^{-1}$ en I.R.

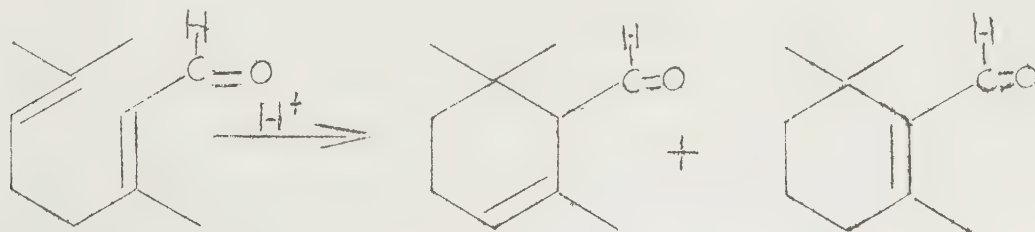
Les spectres I.R. et U.V. de la partie acide de l'irradiation confirment l'hypothèse d'un passage intégral à l'acide rétro, on remarque effectivement en I.R. une seule bande C=O fine à 1715 cm^{-1} tandis que le spectre U.V. a les trois maxima d'absorption à 230, 240, 250 m μ avec $\epsilon_{240}=4500$.

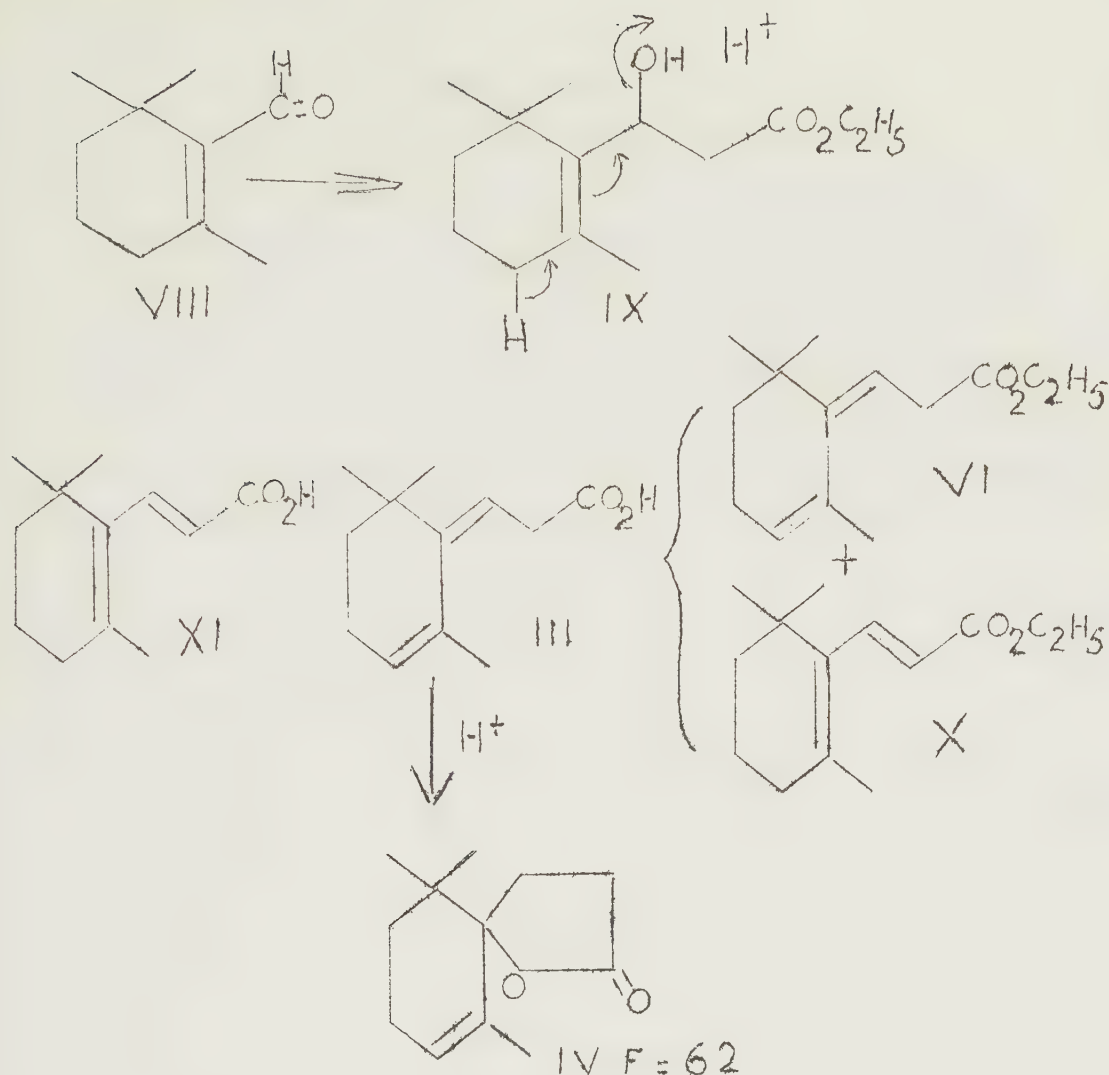
La lactonisation de cet acide III conduit à un mélange de lactones qui n'absorbe pas en U.V. et qui présente en I.R. les absorptions à 1725 cm^{-1} et 1780 cm^{-1} . La γ lactone IV responsable de l'absorption à 1780 cm^{-1} en I.R. a pu être séparée par chromatographie sur alumine, mais la δ lactone C=O 1725 cm^{-1} ne l'a pas été. Elle doit correspondre à VII puisque le mélange n'absorbe pas en U.V.. Pour cette irradiation dans l'alcool nous pouvons écrire les résultats ci-dessous :



Afin d'assurer l'identification des produits retro obtenu dans ces irradiations nous avons effectué leur synthèse en reprenant le travail d'écrit par Mousseron, Mousseron-Canet, Neyrolles (72) pour la réaction de Reformatsky sur le β cyclo-citral.

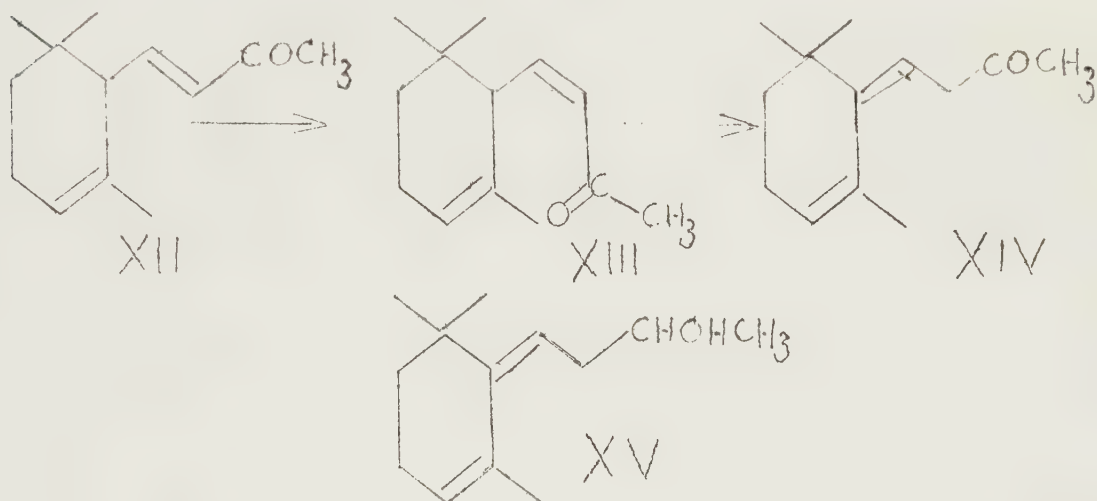
Le citral se cyclise sous l'action de l'acide sulfurique (73) (74) pour donner un mélange d'isomères l' α et le β cyclo-citral. Une réaction de Réformatsky avec le bromoacétate d'éthyle sur le β cyclocitral (VIII) séparé par distillation donne un alcool ester (IX) qui déshydraté (VI et X) et saponifié permet d'obtenir l'acide retro cherché (III) mélangé à de l'acide β cyclo-citrylidène acétique trans isomère (IX).





La séparation de ces deux acides n'a pas été faite. Le mélange absorbe en U.V. à 230, 240, 250 $m\mu$ et à 280 $m\mu$. L'absorption à 280 $m\mu$ est celle de l'acide β cyclocitrylidène acétique (69) dont la structure est trans et qui de ce fait n'est pas lactonisable, en conséquence, par action de l'acide formique sur le mélange il est normal d'isoler la γ lactone IV F 62° provenant de la lactonisation de l'acide retro. III n'y a pas d'abaissement de son point de fusion quand elle est mélangée avec la γ lactone IV provenant de l'irradiation.

Ces résultats nous ont incité à refaire l'irradiation déjà décrite (1) de l' α ionone (XII). Nous avons remarqué en suivant cette irradiation par spectrophotométrie I.R. la disparition de la bande C=O de l' α ionone trans à 1675 cm^{-1} au profit de deux nouvelles vibrations C=O à 1695 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} appartenant respectivement à la cis α ionone (XIII) et à une cétone saturée (XIV). Par distillation deux fractions sont séparées. La fraction 1 passant en tête est constituée par de la cis α ionone (XIII), la fraction 2 est un mélange de cétone saturée (XIV) et d' α ionone initiale (XII).



Cette cétone saturée (XIV) doit être de structure retrouvée car le spectre U.V. de cette fraction 2 présente des épaulements à $240\text{ m}\mu$ et $250\text{ m}\mu$, l'absorption à $230\text{ m}\mu$ étant masquée par le maximum d'absorption à $228\text{ m}\mu$ de l' α ionone trans (XII).

La cis α ionone (XIII) isolée par distillation présente les mêmes caractéristiques que celles données par les auteurs (1). Notamment, une semi carbazone F=154-155° $\lambda_{\text{max.}}$ $266\text{ m}\mu$

$\epsilon = 14000$ et un spectre U.V. $\lambda_{\text{max.}}$ $235\text{ m}\mu$ $\epsilon = 10500$ (6500 dans la littérature). Le déplacement du maximum d'absorption de $\lambda_{\text{max.}}$ $228\text{ m}\mu$ $\epsilon = 14000$ pour la trans α ionone à $\lambda_{\text{max.}}$ $235\text{ m}\mu$

$\epsilon = 10500$ ainsi que la baisse du coefficient d'extinction sont une preuve du passage d'une forme trans à une forme cis (75)(76).

Outre la construction des modèles, les données I.R. sont en accord avec une structure cis- β -cis. Selon Braude (77) la différence $\Delta\nu = \nu_{C=O} - \nu_{C=C}$ doit être supérieure à 75 cm^{-1} pour les systèmes β -cis, inférieure à 75 cm^{-1} pour les systèmes β -trans.

Ce qui donne dans le cas présent pour la cis α ionone (XIII) $\nu_{C=O}=1695 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C}=1600 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\nu=95 \text{ cm}^{-1}$ tandis que pour la trans α ionone (XII) $\nu_{C=O}=1675 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C}=1610 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\nu=65 \text{ cm}^{-1}$.

On remarque également que la largeur de la demi bande C=C est plus grande pour la cis α ionone que pour la trans (78). De plus $R = \frac{\xi_{C=O}}{\xi_{C=C}}$ (78) doit avoir une valeur aux environs de 2,5 pour les systèmes β -cis, des valeurs supérieures pour les systèmes β -trans.

$R=2,2$ pour la cis α ionone (XIII)

$R=3$ pour la trans α ionone (XII).

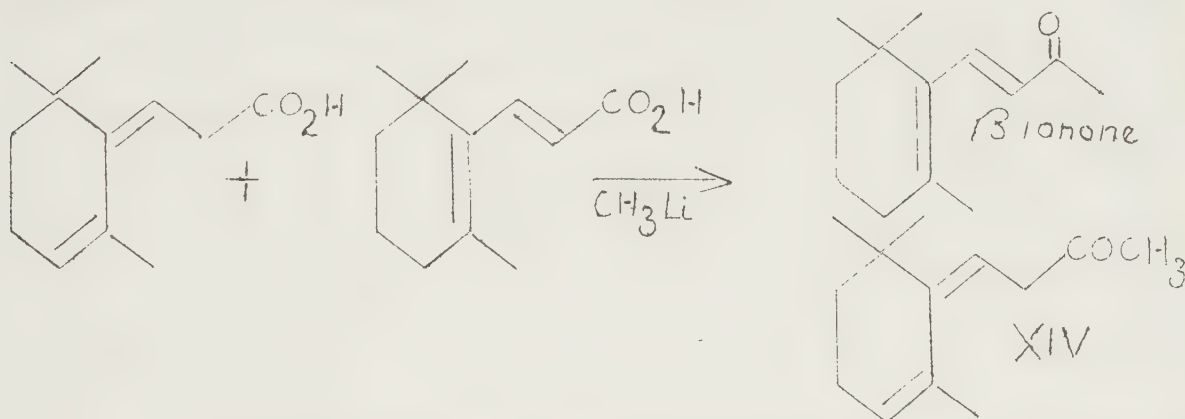
Ce dernier résultat n'est pas anormal si l'on considère que le crochet à 1695 cm^{-1} du spectre I.R. de l' α ionone trans est dû à la présence d'une petite quantité de cis α ionone, d'autant plus que par irradiation ce crochet fait place à une bande qui s'accroît aux dépens de la bande C=O à 1675 cm^{-1} pour être unique dans le produit (XIII) caractérisé comme étant de la cis α ionone.

La cis α ionone a été irradiée à son tour (en solution alcoolique) ce qui fait disparaître la bande de conjugaison C=C à 1600 cm^{-1} tandis que la vibration C=O se déplace jusqu'à 1725 cm^{-1} . En U.V. les trois maxima des systèmes retro (à 230, 240, 250 m μ λ 240=8000) sont retrouvés. Cette cétone (XIV) donne une 2,4 dinitro phényl hydrazone jaune F=59-61. Pour l'alcool retro XV obtenu par réduction de XIV au moyen de l'hydrure mixte d'aluminium lithium on a les mêmes maxima en U.V.

($\epsilon_{240} = 7000$) donnant la preuve que l'absorption U.V. n'est due qu'au système diénique retro.

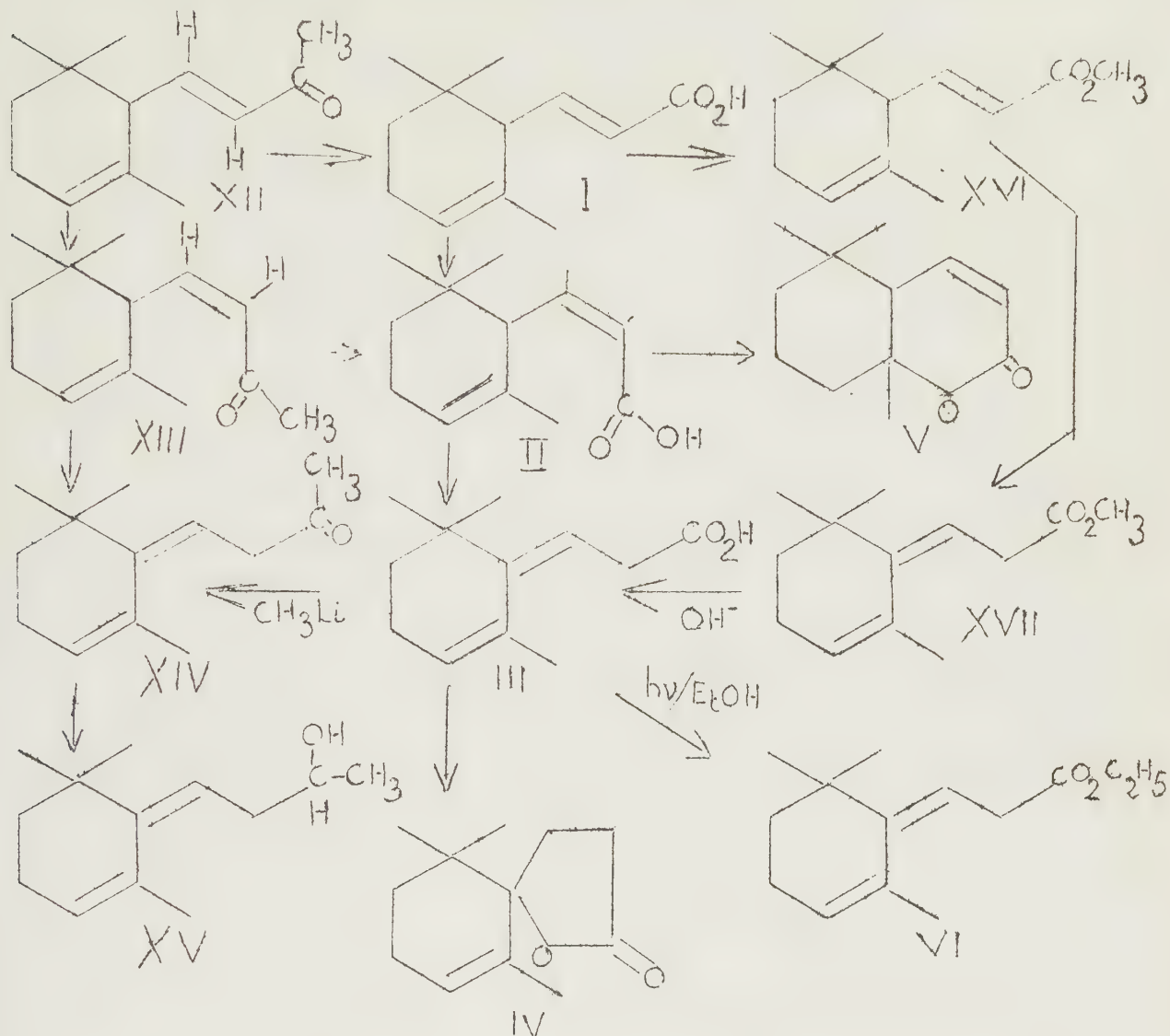
Cet alcool XV ne s'oxyde pas sur MnO_2 ceci 'est une preuve supplémentaire qu'il n'y a pas de double liaison en α de OH. En effet, Ball-Goodwin et Morton (79) ont prouvé que le bioxyde de manganèse laissait inchangé les alcools primaires et secondaires ayant un CH_2 en α du OH, tandis qu'Attenburow (80) et ses collaborateurs montraient que les alcools allyliques s'oxydaient en aldéhyde ou cétone suivant la nature primaire ou secondaire de l'alcool allylique.

L'identification chimique de XIV a été réalisée au moyen de la réaction du méthyl lithium sur le mélange d'acides III et XI provenant de la synthèse réalisée à partir de la réaction de Reformatsky sur le β cyclocitral (72). La cétone obtenue possède les mêmes caractéristiques I.R. et U.V. que XIV et donne une 2,4 dinitro phényl hydrazone dont le point de fusion (F=59-61) n'est pas abaissé quand elle est mélangé à la 2,4 dinitro phényl hydrazone de XIV venant de l'irradiation.



La transformation photochimique de l'ester méthylique XVI se fait également en ester retro XVII qui a pu être saponifié en III et lactonisée en γ lactone (IV) F 62.

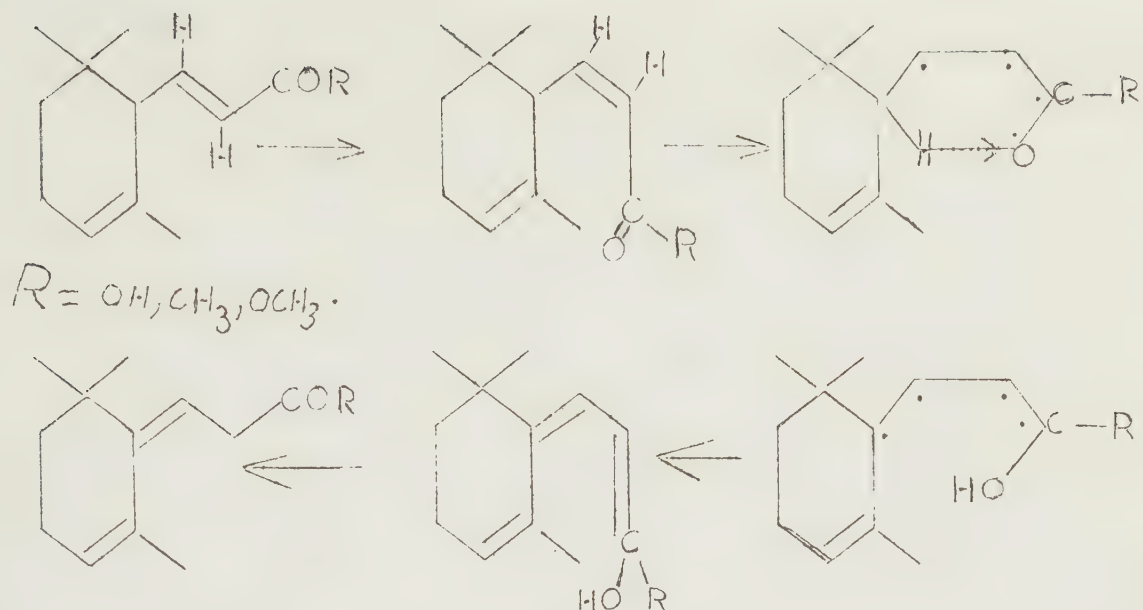
Par suite le tableau récapitulatif des transformations observées dans la série de l' α ionone sera le suivant :



Le schéma général des transformations observées dans la série de l' α ionone s'écrira ainsi :

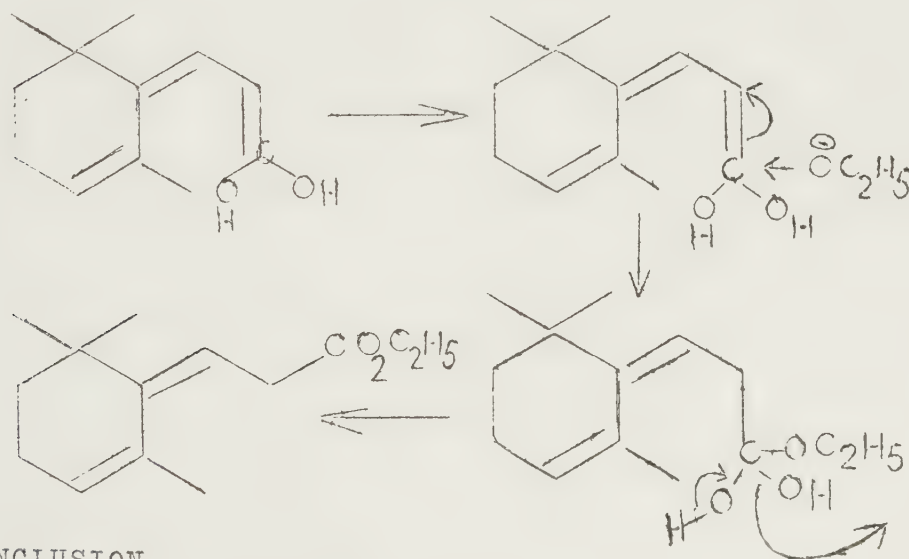
produit trans $\longrightarrow$ produit cis $\longrightarrow$ produit retro

Le passage aux produits retro se fait par arrachement d'un H sur le C γ par rapport au carbonyle en donnant la forme énolique de ce dernier.



Ce transfert d'hydrogène se fait dans un système transitoire à six éléments dont nous avons remarqué plus haut l'intérêt général.

Le passage par la forme énolique du carbonyle permet d'expliquer la formation de l'ester retro par irradiation de l'acide I dans l'alcool. Le mécanisme que nous proposons à partir de la forme énolique de l'acide est le suivant :



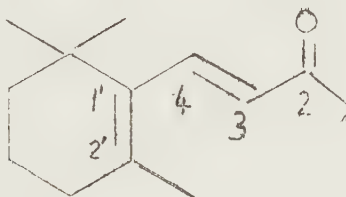
CONCLUSION

Les résultats obtenus dans la série de l' α ionone nous font conclure à un processus primaire d'isomérisation trans-cis suivie de la transformation de l'isomère cis en composé de type retro. C'est un processus dénoilisation à travers

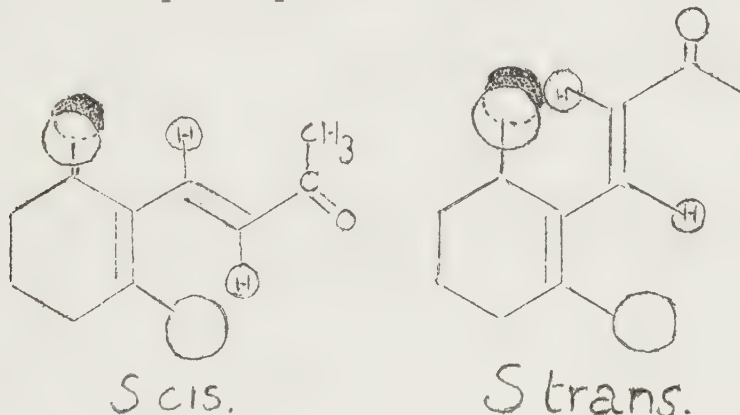
un état de transition cyclique à six éléments qui est proposé pour rendre compte du passage de la forme cis à la forme retro.

C H A P I T R E I I I ---

IRRADIATIONS DANS LA SERIE DE LA β IONONE -----

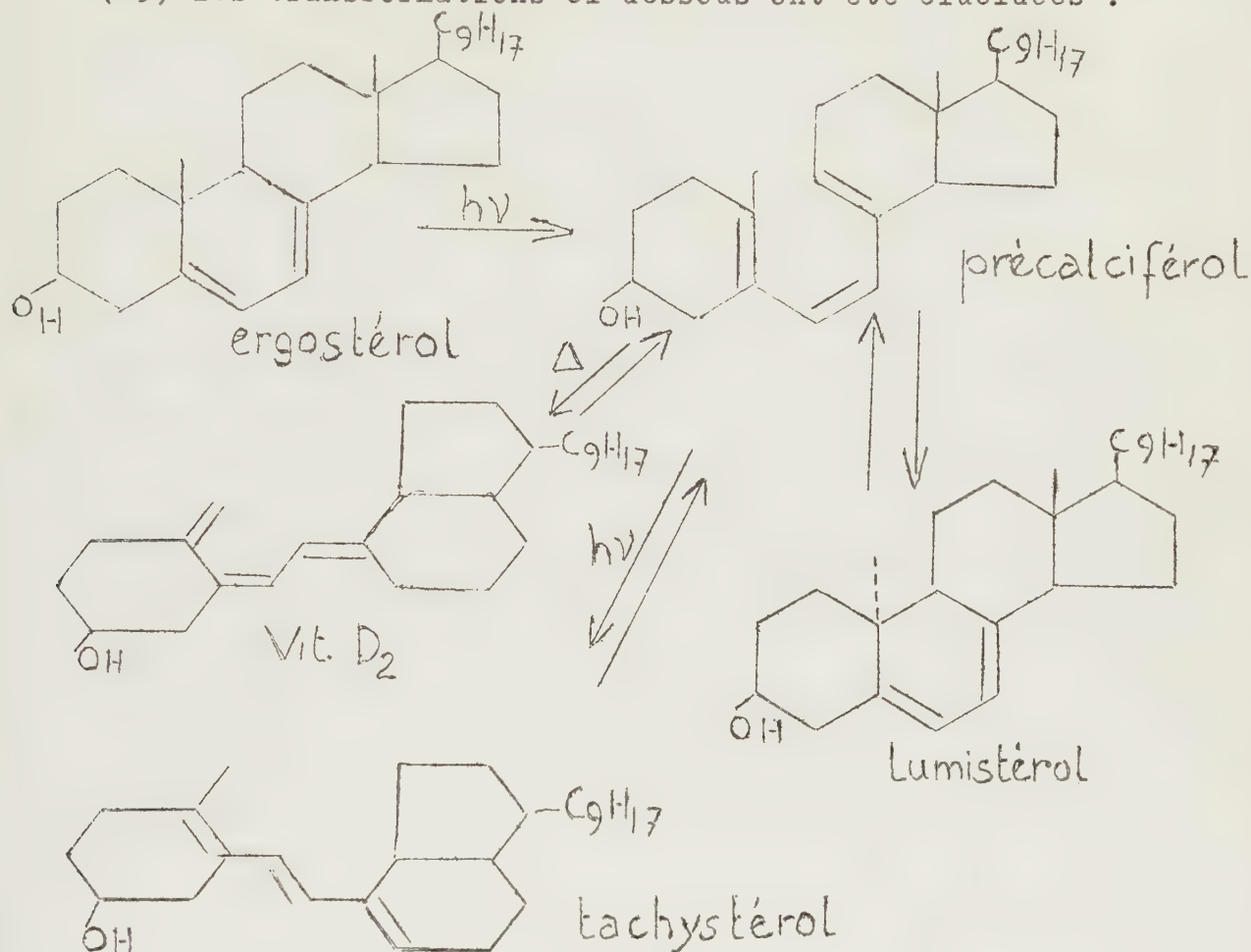


La structure de la β ionone a fait l'objet de discussions car le spectre U.V. de cette cétone présente deux maxima à 220 et 296 $m\mu$ avec un coefficient d'extinction moléculaire faible ($\epsilon = 10800$) pour l'absorption à 296 $m\mu$ d'une diénone. Selon Gillam (81) le manque d'absorption est dû au fait que le système diénique est *Scis* à cause de la gêne rencontrée pour le système *S trans* et que la chaîne latérale n'est pas dans le plan du cycle. La torsion de la molécule explique l'absorption à 220 $m\mu$ *duchromophore partiel* $C=C-C=O$

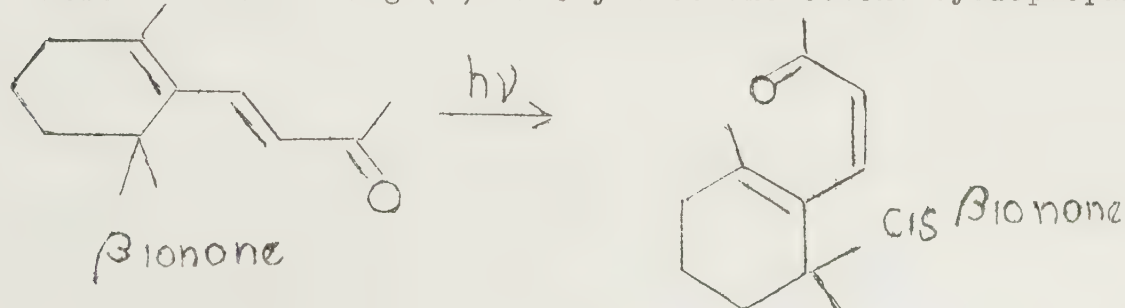


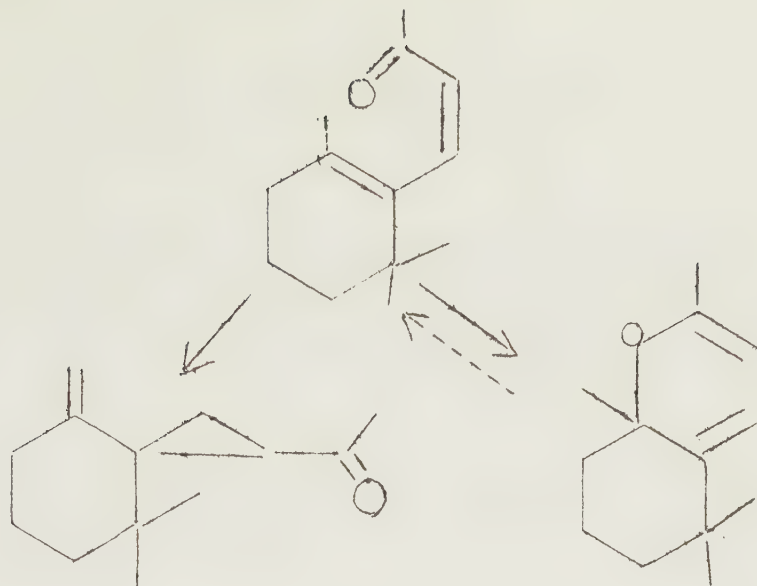
D'autres auteurs (82) pensent que la β ionone est *S trans* et que le manque d'absorption provient justement de la gêne du système *S trans*;

C'est après avoir remarqué la ressemblance de structure de la β ionone et du tachystérol que Buchi et Yang (2) ont irradié celle-là en pensant atteindre des structures apparentées à celle de la vitamine D. En effet après les travaux de Windau (83, 84, 85), ceux de Velluz (86, 87, 88) puis ceux de Havinga (89) les transformations ci-dessous ont été élucidées :

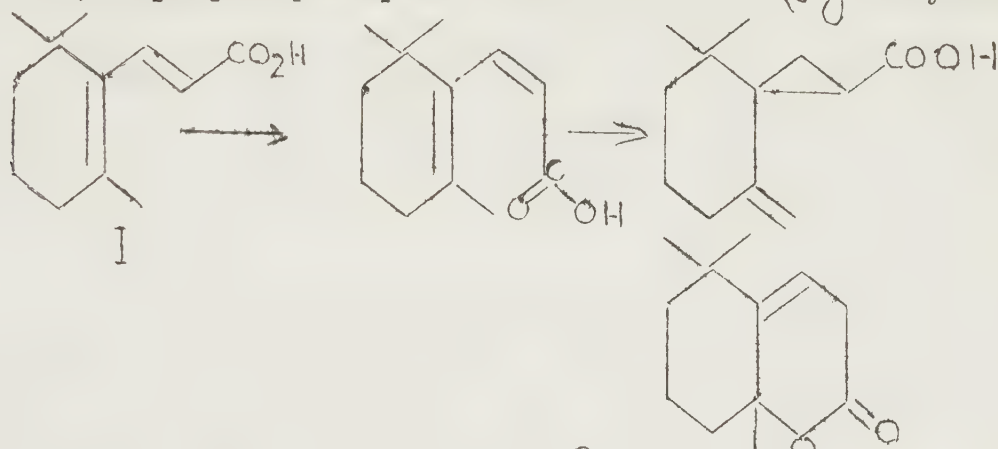


Sur ce modèle l'irradiation de la β ionone a donné selon Buchi et Yang (2) un oxyde et une cétone cyclopropanique.





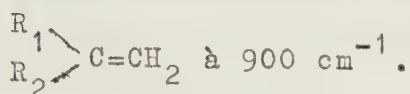
L'action de l'hypochlorite de sodium sur la β ionone donnant l'acide β cyclo citrylidène acétique I, ne cause pas de migration de doubles liaisons ni de changements stériques (69). Cet acide n'est pas lactonisable par chauffage et redonne la β ionone par action du méthyl lithium. Nous avons pensé avoir par son irradiation une méthode de préparation intéressante d'acide cyclopropanique spino et de δ lactone $\beta\gamma$ éthylénique.



L'irradiation de l'acide β cyclocitrylidène acétique a été effectuée dans plusieurs solvants : hexane, chloroforme, alcool.

Dans l'hexane on a pu observer en suivant par spectrophotométrie I.R. les diminutions d'intensité des bandes $C=O$ à 1690 cm^{-1} $C=C$ à $1615-1640\text{ cm}^{-1}$ $HC=CH$ trans à 980 cm^{-1} de I initial au profit de nouvelles bandes $C=O$ à 1730 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} .

tandis qu'apparaît la bande caractéristique des systèmes



L'irradiation est arrêtée quand l'absorption U.V. initiale à $280 \text{ m}\mu$ $\xi = 9000$ n'existe plus ; à ce moment les bandes C=O à $1615-1640 \text{ cm}^{-1}$ et CH=CH trans à 980 cm^{-1} n'apparaissent plus en I.R.

Par lavage à la soude à froid une partie neutre est séparée d'une partie acide.

Le spectre I.R. de la partie neutre ne montre que $\nu\text{C=O}$ unique à 1730 cm^{-1} , tandis que le spectre U.V. ne présente pas d'absorption.

La partie acide est constituée par un acide (cristallisé F $36-40^\circ$) dont l'I.R. présente une bande C=O fine à 1710 cm^{-1} ainsi qu'une bande $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$ intense à 900 cm^{-1} . Sur le spectre

U.V. l'absorption est maximale à $214 \text{ m}\mu$ avec un $\xi = 6200$ après distillation en boules. Ces valeurs sont compatibles avec celles données par Buchi et Yang (2) pour leur cétone cyclopropanique $\lambda_{\text{max}} 214 \text{ m}\mu$ $\xi = 3000$.

Le produit constituant la partie neutre de l'irradiation est la δ lactone (IV) à carbonyle non conjugué (I.R. $\nu\text{C=O}$ 1730 cm^{-1}) qui possède une double liaison à la microhydrogénation et au dosage effectué avec l'acide monoperphthalique.

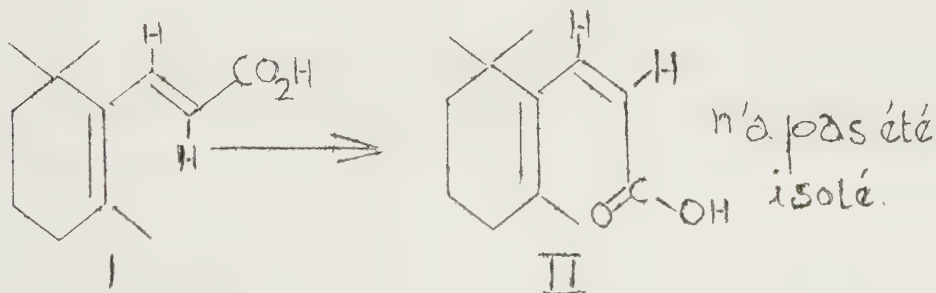
- Par irradiation dans le chloroforme, les résultats obtenus sont analogues à la différence près que les parties neutres de l'irradiation sont constituées par un mélange présentant en I.R. les vibrations C=O à 1780 cm^{-1} . La partie acide III est identique à celle décrite dans le cas de l'irradiation dans l'hexane.

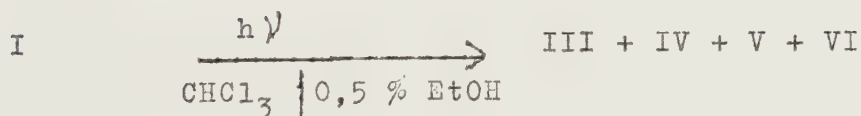
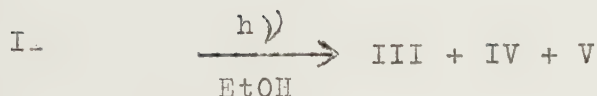
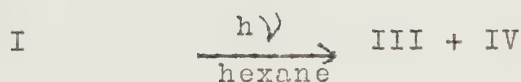
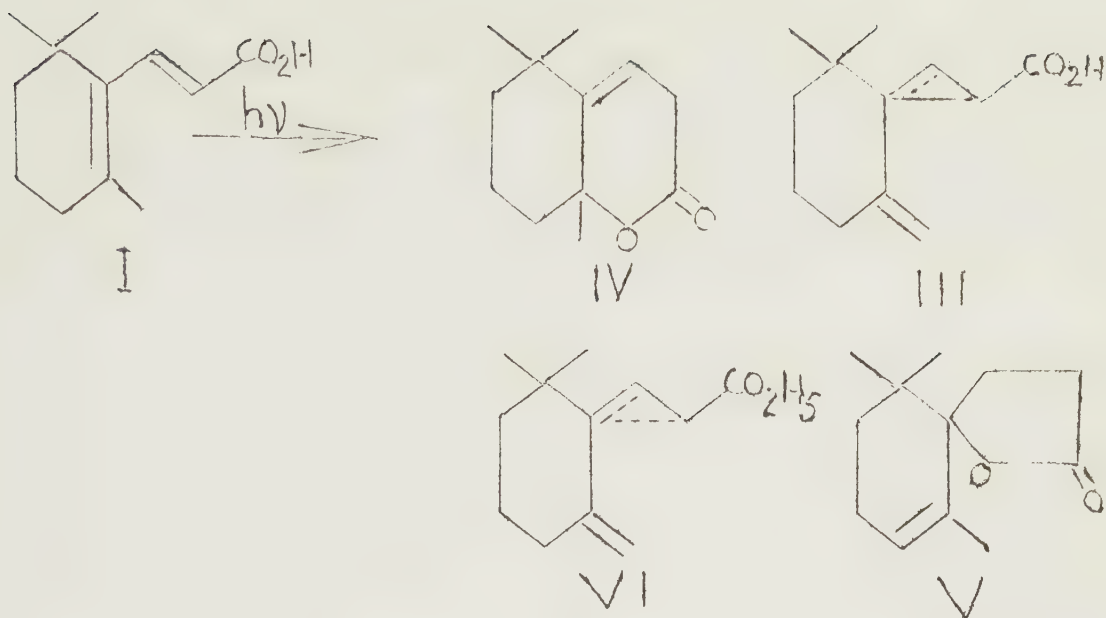
Nous avons pu séparer les constituants de la partie

neutre de cette irradiation par chromatographie sur alumine neutre. C'est ainsi qu'en début de chromatographie un produit carbonylé (I.R. 1730 cm^{-1} et 1150 cm^{-1}) qui donne en U.V. une absorption maximale à $215\text{ m}\mu$ avec un $\epsilon = 6000$, a été isolé et caractérisé comme l'ester éthylique VI de l'acide III. On isole ensuite la δ lactone (IV) déjà décrite, puis un mélange de lactone (IV) et d'un produit carbonylé $\nu_{\text{C=O}} 1780\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la lactone (V). (V) a été isolée au cours d'une autre chromatographie après enrichissement du mélange en (V) par passage sur la soude 2N. Nous avons en effet constaté que l'abandon du mélange (IV) et (V) sur de la soude pendant deux minutes permettait d'isoler une partie neutre plus riche en V que le mélange initial ce qui doit provenir d'une ouverture plus facile de la lactone IV en milieu basique. Cette lactone V a été caractérisée par son spectre I.R. superposable à celui de la lactone obtenue lors de l'irradiation de l'acide α cyclocitrylidène acétique.

L'irradiation dans l'alcool de l'acide I donne également le même résultat en ce qui concerne la partie acide de l'irradiation. Dans les parties neutres il n'y a aucune trace d'ester, on n'y trouve que la δ lactone IV ainsi que la γ lactone V qui sont isolées de la façon indiquée ci-dessus.

L'évidence d'une identité d'évolution de l'acide I s'impose pour les irradiations effectuées dans ces solvants





Ce tableau de résultats demande quelques précisions :

- La formation de la γ lactone V n'est pas due à un processus purement photochimique car la polarité du milieu joue un rôle important. Elle ne se forme pas dans un solvant non polaire comme l'hexane, tandis qu'il s'en forme davantage dans le chloroforme que dans l'alcool.

Cette γ lactone V ne provient pas non plus d'une évolution de la δ lactone IV car cette dernière reste inchangée par irradiation dans l'hexane ou le chloroforme.

- La formation de l'ester VI n'est pas due à un processus photochimique, car elle devrait s'observer lors de l'irradiation de I dans l'alcool. L'estérification observée dans le cas de l'irradiation dans le chloroforme est du genre Fischer. L'alcool nécessaire est à 0,5 pour cent du chloroforme RP, l'acidité provient de la décomposition photochimique du chloroforme en acide chlorhydrique (Le pH = 2 au papier indicateur).

- Il faut remarquer que par lactonisation de III, au moyen de l'acide formique, on obtient un mélange de IV et V en quantités égales. La formation de IV peut donc être un processus ionique à partir de III ou photochimique à partir de II. Toutefois pour l'irradiation dans l'hexane, il nous paraît logique (à cause de la non-polarité du milieu) de considérer la formation de IV comme un processus photochimique.

Afin de vérifier que, par irradiation, l'acide I évoluait effectivement de la même façon que la β ionone nous avons fait, d'une part l'irradiation de la β ionone (2) et d'autre part l'action du méthyl lithium sur l'acide III.

L'irradiation de la β ionone VIII dans l'alcool conduit aux mêmes résultats que ceux observés par les auteurs. A savoir : deux produits séparables par distillation :

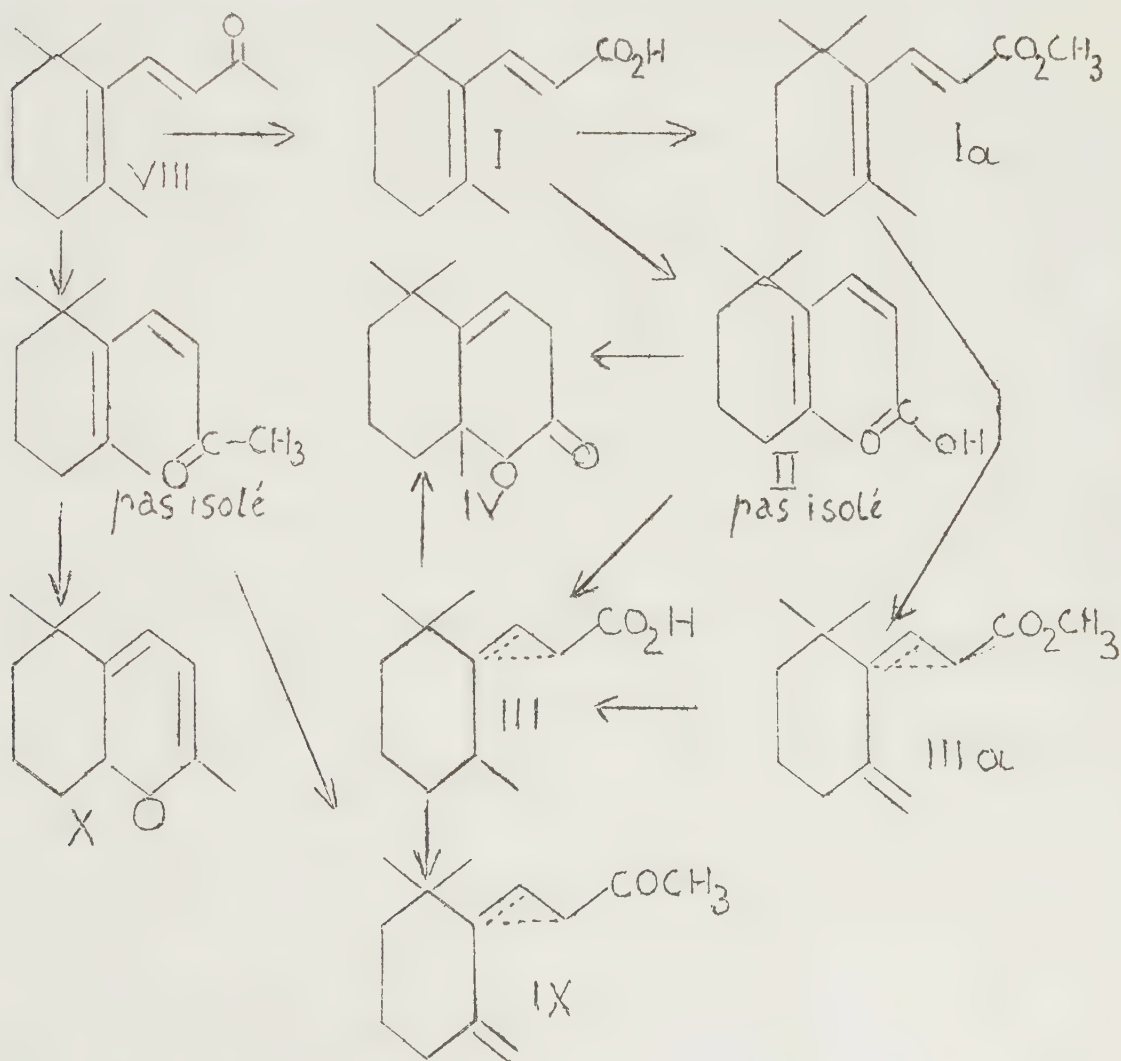
- Un oxyde X isomère de la cis β ionone absorbant à 286 μ m en U.V.

- Une cétone IX dont la vibration $\nu_{C=O}$ se situe en I.R. à 1720 cm^{-1} et qui présente également les bandes méthène à 895 cm^{-1} et 3075 cm^{-1} . En U.V. deux absorptions maximales se trouvent à 214 μ m $\epsilon = 5000$ et à 284 μ m $\epsilon = 1550$. Cette cétone IX donne une semi carbazone F 171-172°.

Cette même cétone IX est obtenue par action du méthyl lithium sur III. Les spectres I.R. et U.V. sont respectivement superposables, le point de fusion des semi-carbazones n'est pas abaissé par mélange, F=171-172°.

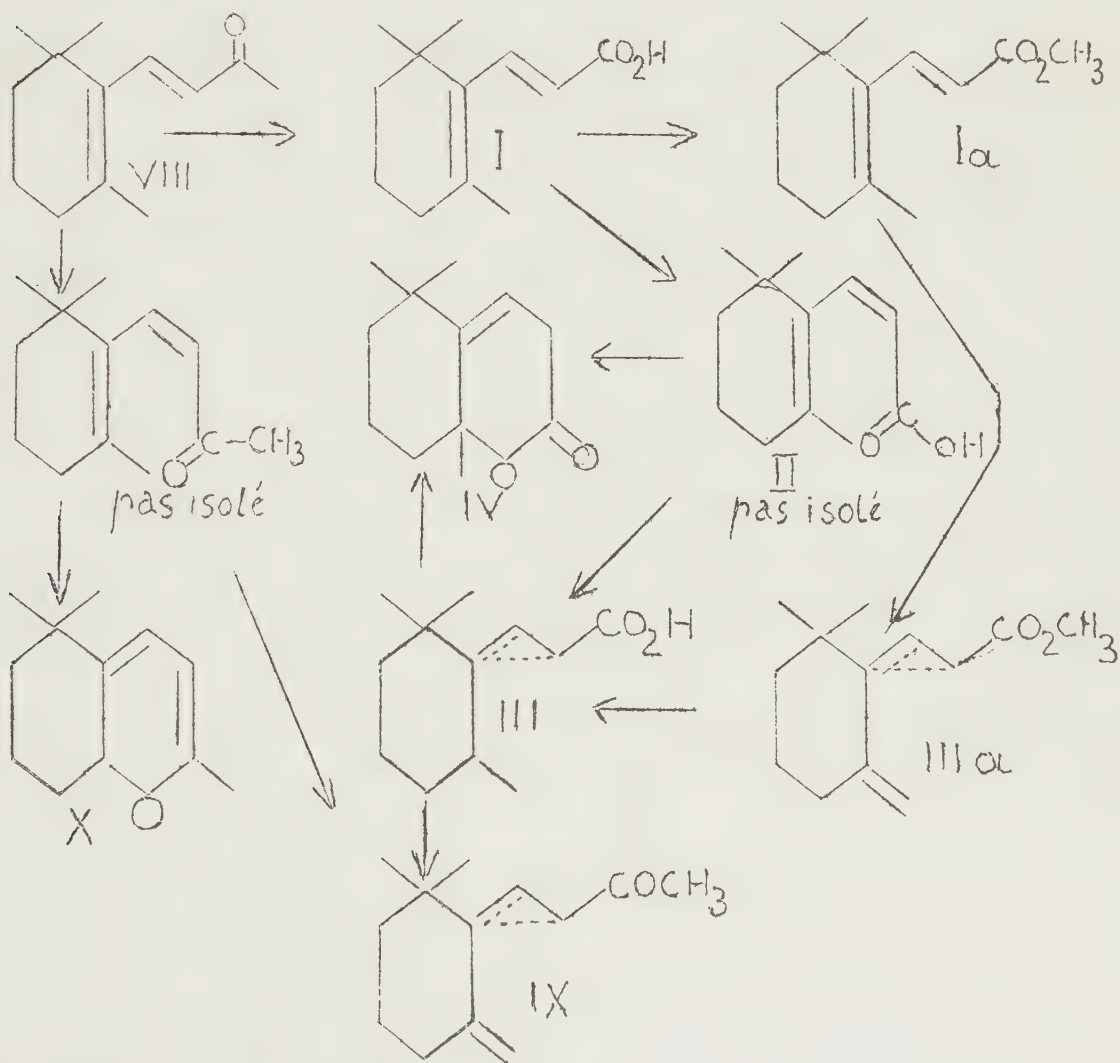
L'irradiation de l'ester méthylique Ia donne un ester saturé IIIa dont le spectre I.R. montre les bandes méthène à 895 cm^{-1} et à 3075 cm^{-1} ainsi que la vibration $\text{C}=\text{O}$ à 1735 cm^{-1} , tandis que le spectre U.V. présente un maximum à $215\text{ m}\mu$ $\epsilon=4550$. La saponification de IIIa donne un acide identique à III (I.R. U.V. respectivement superposables, pas d'abaissement du point de fusion, par mélange des sels de S benzyl isothiuronium $F = 162-164$).

Par extension du schéma proposé par les auteurs (2):
trans $\rightarrow$ cis $\rightarrow$ isomères d'évolution; le tableau récapitulatif des résultats observés s'écrit de la façon suivante :



L'irradiation de l'ester méthylique Ia donne un ester saturé IIIa dont le spectre I.R. montre les bandes méthène à 895 cm^{-1} et à 3075 cm^{-1} ainsi que la vibration C=O à 1735 cm^{-1} , tandis que le spectre U.V. présente un maximum à $215\text{ m}\mu$ $\epsilon=4550$. La saponification de IIIa donne un acide identique à III (I.R. U.V. respectivement superposables, pas d'abaissement du point de fusion, par mélange des sels de S benzyl isothiuronium F = 162-164).

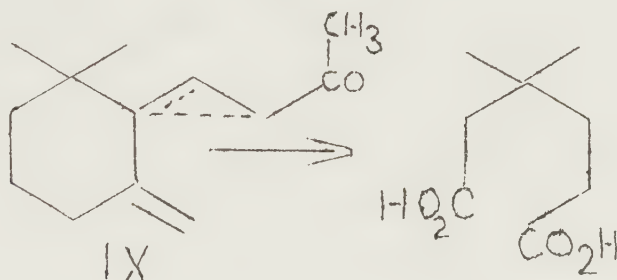
Par extension du schéma proposé par les auteurs (2):
trans $\rightarrow$ cis $\rightarrow$ isomères d'évolution; le tableau récapitulatif des résultats observés s'écrit de la façon suivante :



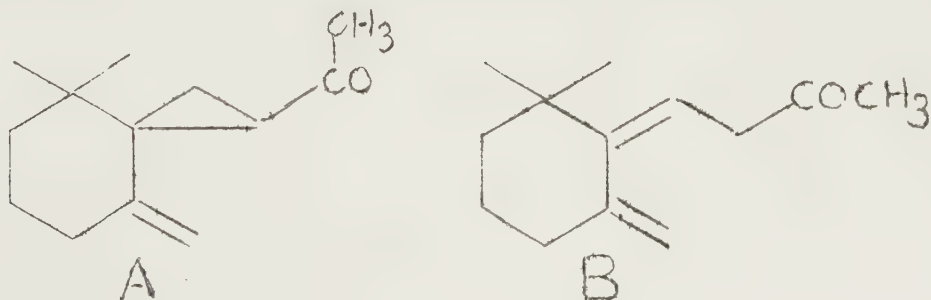
La preuve étant faite d'une évolution identique pour toute la série nous nous sommes alors intéressés à la détermination exacte de la structure de l'acide III et par conséquent de la cétone obtenue par irradiation de la β ionone.

Si l'on considère les spectres I.R. de l'acide III, de son ester méthylique IIIa ou de la cétone IX on trouve des bandes à 900 cm^{-1} et 3080 cm^{-1} qui appartiennent au système $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C=CH_2$

et qui par leur intensité peuvent masquer les vibrations du cyclopropane (94) dans ces mêmes régions (2900 à 3100) (800 à 1100). Il est à signaler que la présence du méthène est certaine ceci à cause des travaux des auteurs (2) qui ont trouvé la formation d'acide diméthyl 2,2 adipique par ozonolyse de IX.



D'autre part à cause de l'absorption U.V. anormalement basse $214\text{ m}\mu$ de IX ces mêmes auteurs (2) concluent à une structure cyclopropanique A plutôt que diénique B.



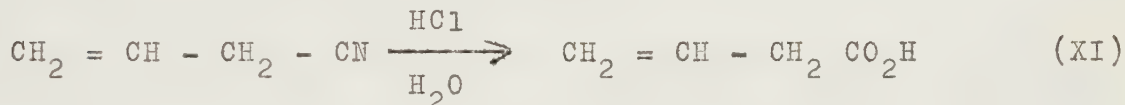
En effet d'après les règles de Woodward (90), une structure telle que B devrait absorber à $238\text{ m}\mu$ puisque le diméthyl 1,1 diméthylène 2,3 cyclohexane absorbe à $233\text{ m}\mu$ (91) et qu'une

substitution introduit un incrément de 5 μ .

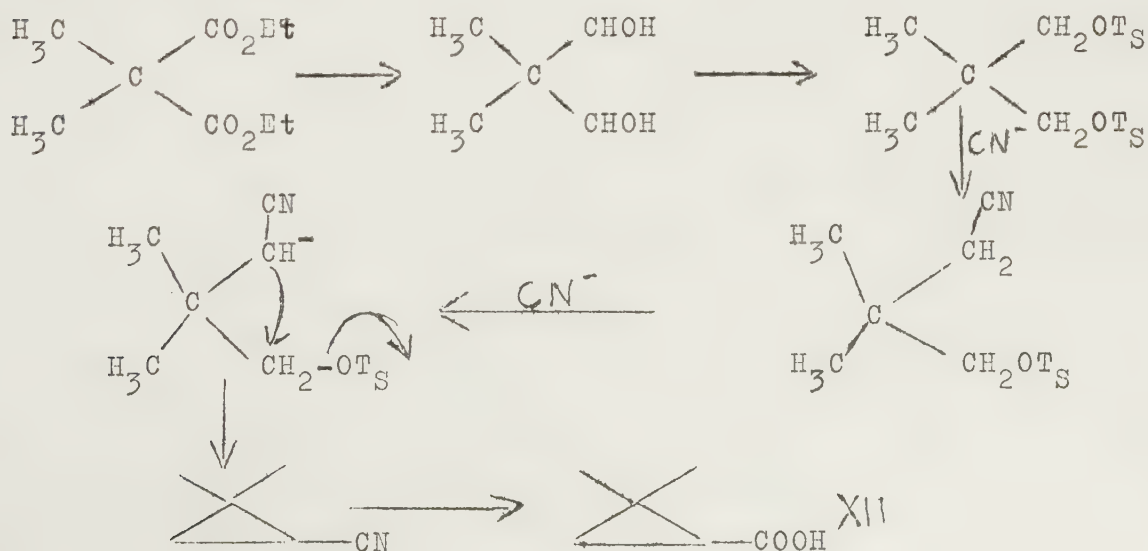
Toutefois malgré les raisons invoquées par les auteurs (2) nous avons des doutes sur la possibilité d'existence d'un cyclopropane spiro dans le chloroforme rendu acide par irradiation (pH 2).

Nous avons donc pensé résoudre le problème au moyen des spectres de résonance magnétique nucléaire, en faisant une étude comparative de l'acide III et de deux acides de structures apparentées aux deux possibilités de la chaîne latérale. C'est à dire les acides vinyl acétique et diméthyl cyclopropane carboxylique.

L'acide vinyl acétique XI a été préparé par hydrolyse chlorhydrique du cyanure d'allyle (92)



L'acide gem diméthyl cyclopropane carboxylique XII a été obtenue de la façon suivante (93) : action du cyanure de potassium sur le ditosylate de diméthyl 2,2 propane diol 1,3 conduisant au diméthyl 2,2 cyanocyclopropane donnant XII par hydrolyse alcaline.



Les valeurs R.M.N. sont les suivantes :

a) Pour l'acide gem diméthyl cyclopropane carboxylique XII

$\tau = 8,73 - 8,80$ doublet du gem diméthyl

$\tau = 9,04$ à $9,25$ multiplicité de pics correspondant au méthylène du cyclopropane.

De telles valeurs sont d'ailleurs retrouvées (94,95) dans la littérature

b) Pour l'acide vinyl acétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ XI

$\tau = 4,72$ = $\text{CH}-\text{CH}_2$

$\tau = 6,97 - 6,85$ doublet de $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

c) Pour l'acide d'irradiation III

$\tau = 4,74 - 4,61 - 4,48$ triplet pouvant correspondre à un H adjacent à une double liaison et en α d'un CH_2

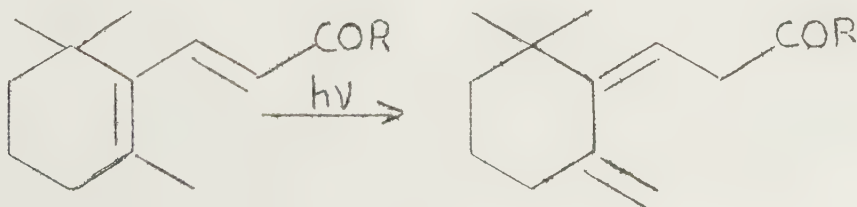
$\tau = 5,33$ $\text{C}=\text{CH}_2$

$\tau = 6,88 - 6,75$ doublet = $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

$\tau = 8,90$ gem diméthyl

Les valeurs de τ sont identiques pour l'acide vinyl acétique et pour l'acide III.

La conclusion s'impose : la structure des produits d'irradiation n'est pas cyclopropanique, mais bien celle d'un diène conjugué exocyclique.



(I) R. = OH

Ia R = OCH₃

VIII R = CH₃

III R = OH

IIIa R = OCH₃

IX R = CH₃

Au moment où ce travail d'identification était en voie d'achèvement, une publication de DE MAYO (96) donnait la structure IX pour la cétone obtenue par irradiation de la β ionone VIII.

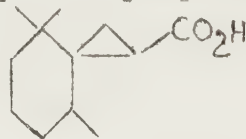
Cet auteur donne les valeurs suivantes :

δ = 1,06 singlet (CH₃)₂ C
 " = 2,04 singlet CH₃-C=O
 " = 3,16 doublet = CH-CH₂-C=O
 " = 5,33 triplet = CH-CH₂-C=O
 " = 4,51 - 4,96 (multiplets) = CH₂

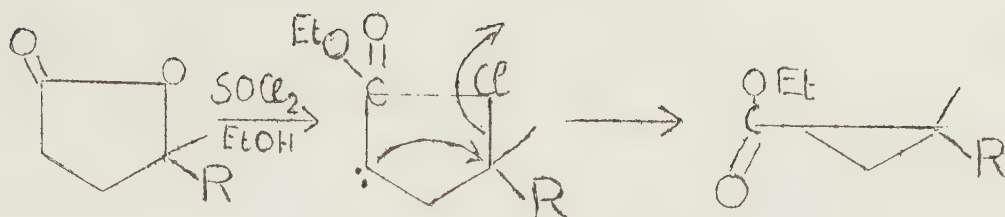
soit τ = 10 - δ τ = 8,94 (S) pour (CH₃)₂ C
 " = 6,84 (D) " = CH-CH₂-C=O
 " = 4,67 (T) " = CH-CH₂-C=O
 " = 5,49 - 5,04 " = CH₂

Valeurs absolument identiques à celles que nous avons obtenues pour l'acide III.

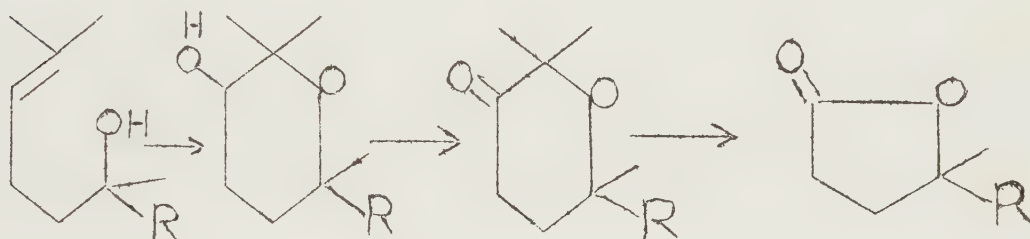
Nous avons voulu toutefois terminer le programme de travail que nous avions envisagé. C'est ainsi que la préparation d'un acide cyclopropanique spiro (XVII) a été tentée malheureusement sans succès.



Pourtant la méthode utilisée était séduisante (97). En effet, par action du chlorure de thionyle et de l'alcool chlorhydrique on passe des γ lactones aux chloroesters 1.4 et de ceux-ci aux esters des acides cyclopropaniques par déshalogénation au moyen d'une base forte comme l'amylate tertiaire de sodium.



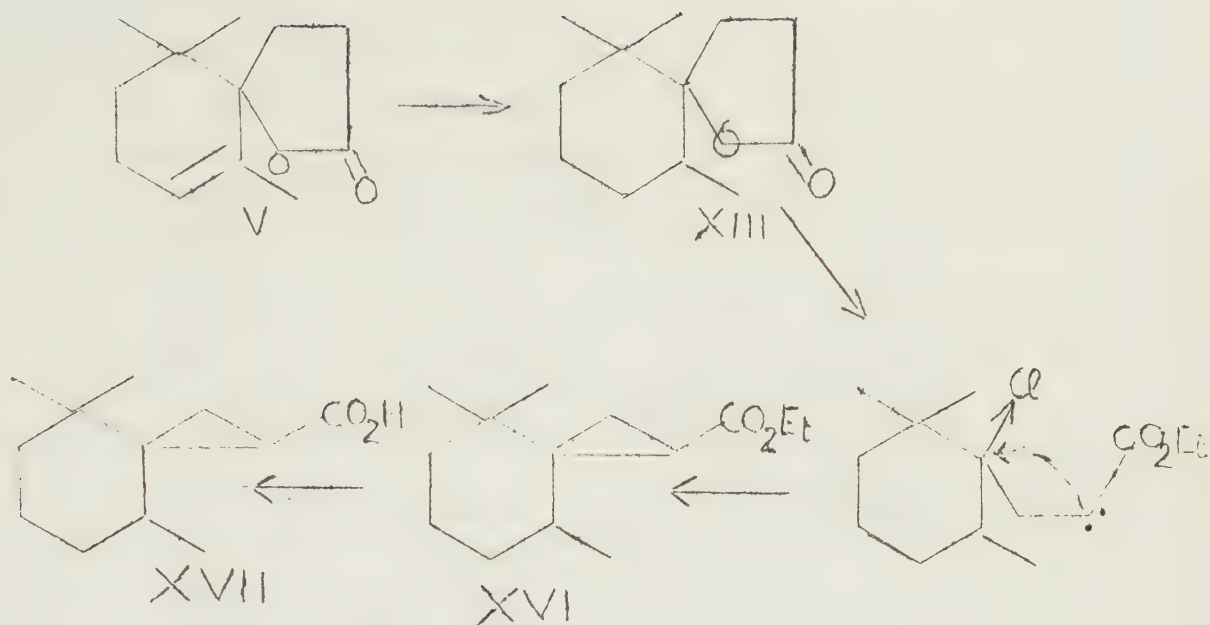
Cette méthode est d'autant plus intéressante que l'oxydation chromique des alcools ou des oxydes alcools tétrahydropyranniques correspondants, apparentés au linalol (98)(99), conduit au cours de sa phase terminale à des γ lactones avec d'excellents rendements. Il y a donc une source possible d'acides cyclopropaniques.



R=H, CH₃, vinyl, propyl, butyl.

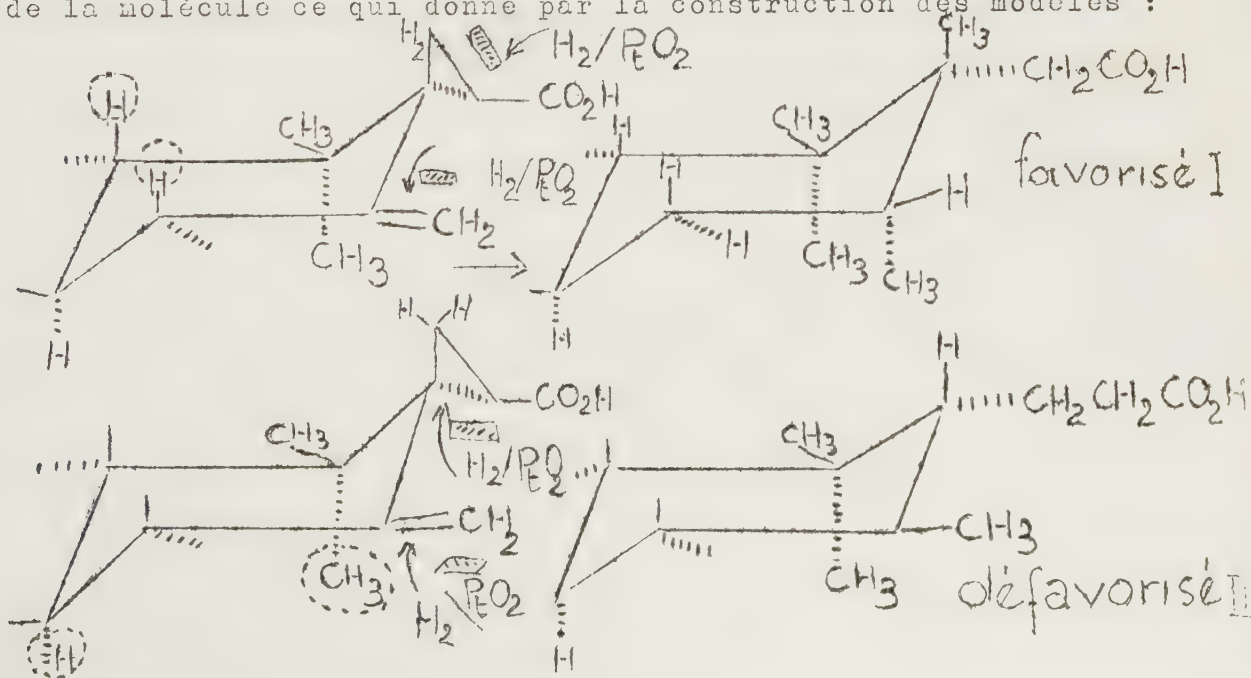
Dans le cas présent nous avons utilisé la γ lactone obtenue par réaction de Reformatsky sur le β cyclocitral (72) (voir chapitre II).

Cette γ lactone V hydrogénée en XIII devait théoriquement nous conduire à l'ester de l'acide cyclopropanique spiro par cyclisation du chloro ester.

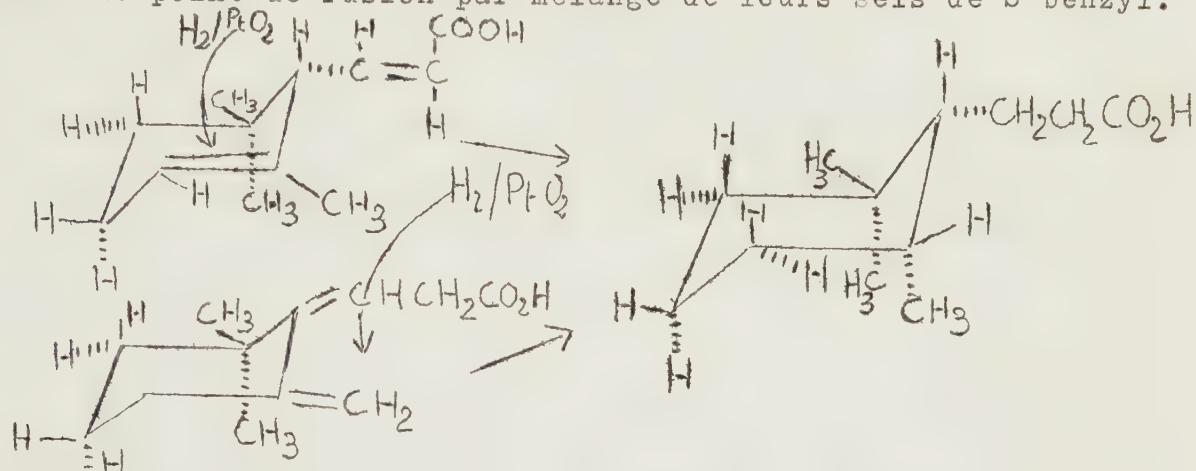


Nous n'avons pas pu isoler XVI. Une explication des difficultés de la réaction peut être trouvée dans la nature néopentylique particulièrement encombrée du Cl.

Dans l'hypothèse d'un acide cyclopropanique, l'hydrogénation catalytique doit se faire par le côté le moins encombré de la molécule ce qui donne par la construction des modèles :



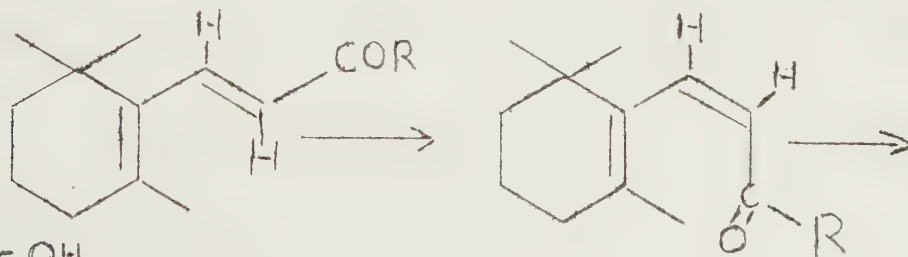
Nous n'avons pas observé la formation de ces acides par hydrogénation de III, par contre l'acide hydrogéné obtenu est le même que celui obtenu par hydrogénation de l'acide α cyclocitrylidène acétique : I.R. rigoureusement superposables - pas d'abaissement de point de fusion par mélange de leurs sels de S benzyl.



Les spectres R.M.N. de l'acide obtenu par les deux voies sont superposables. On peut noter :

- $\tau = 9,05$ le gem diméthyl
- " = 9,18, 9,10 méthyl dédoublé par un H en α
- " = 8,75-8,59, 8,31 les CH_2 du cycle
- " = 7,80, 7,64 $\text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$

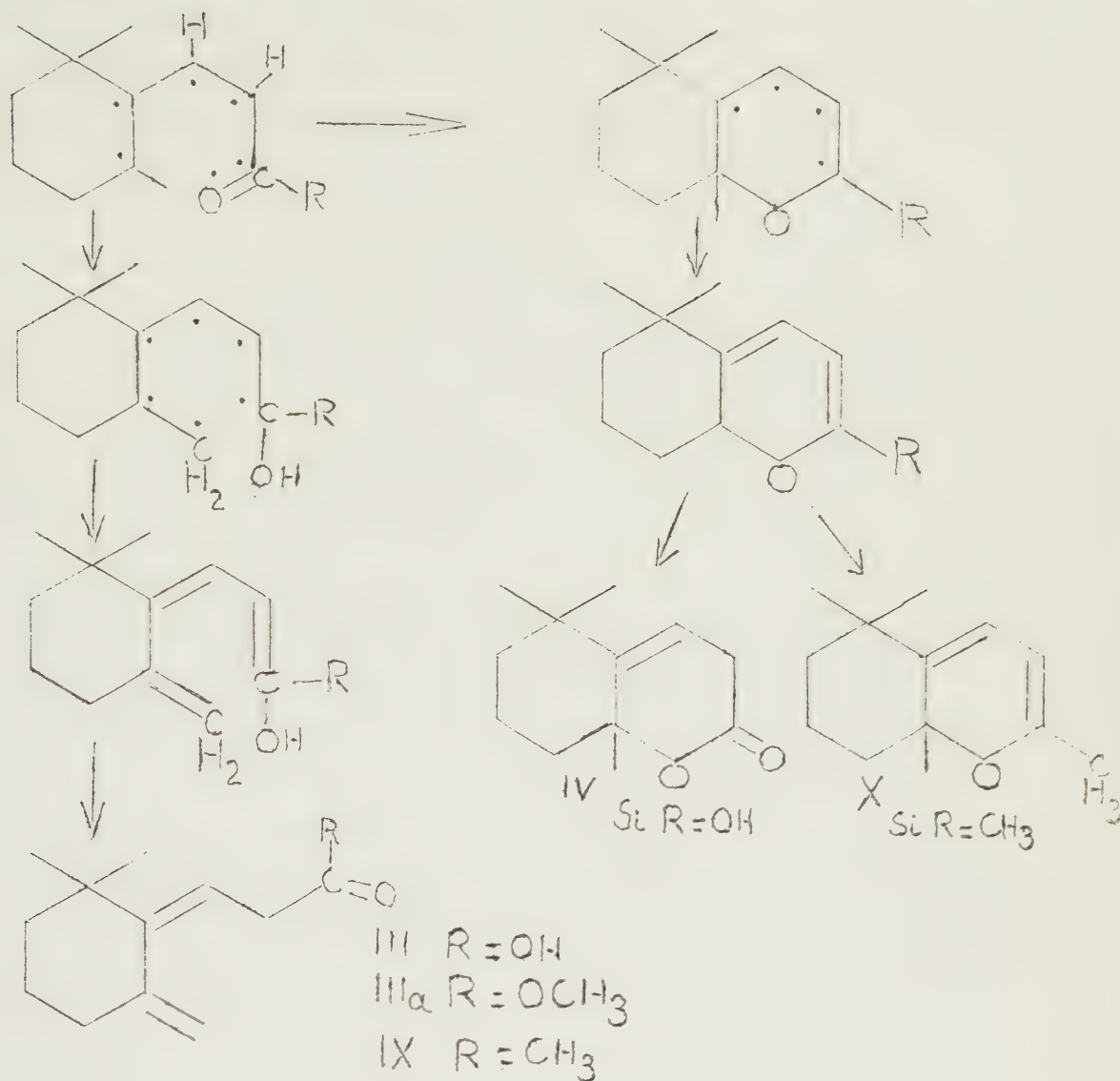
La structure des produits d'irradiation III, IIIa, IX étant élucidée un mécanisme de cette photoisomérisation analogue à celui observé dans la série de l' α ionone (100) s'écrit de la façon suivante :



I R = OH

Ia R = OCH₃

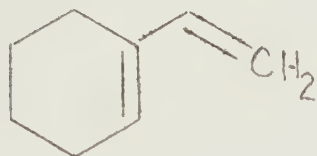
VIII R = CH₃



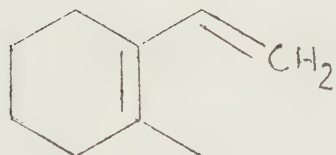
C'est par irradiation du β ionol que le mécanisme exact de la photoisomérisation peut être donné.

Le β ionol (XVII) a été préparé par réduction de la β ionone VIII au moyen de l'hydruure d'aluminium lithium. L'absorption U.V. de cet alcool (λ_{max} . 237 m μ ϵ = 6000) est comparable à celle donnée par Oroshnick, Karmas et Mebane (102) (λ_{max} . 234, ϵ = 5200). Toutefois l'absorption que nous avons relevé semble s'accorder davantage avec les observations de Gillam (103) que celle donnée par les auteurs. En effet le passage du cyclo-

hexène 1 yl éthylène au méthyl 2 cyclohexène 1 yl éthylène s'accompagne d'un effet bathochrome de 3 m μ et d'une baisse de 1300 du coefficient d'extinction moléculaire (8500 - 7200 = 1300).

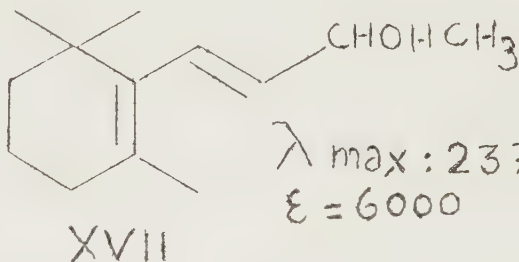
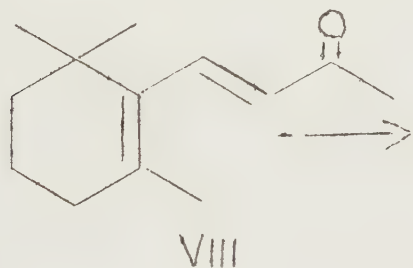


$$\lambda_{\max}. 230 \text{ m}\mu \quad \epsilon = 8500$$



$$\lambda_{\max}. 233 \text{ m}\mu \quad \epsilon = 7200$$

L'introduction d'une substitution supplémentaire au méthyl 2 cyclohexène 1 yl éthylène devrait apporter le même effet. C'est à dire $\lambda_{\max}. 233+3 = 236 \text{ m}\mu$ et $\epsilon = 7200-1300 = 5900$. Ce sont des valeurs analogues que nous avons obtenues :



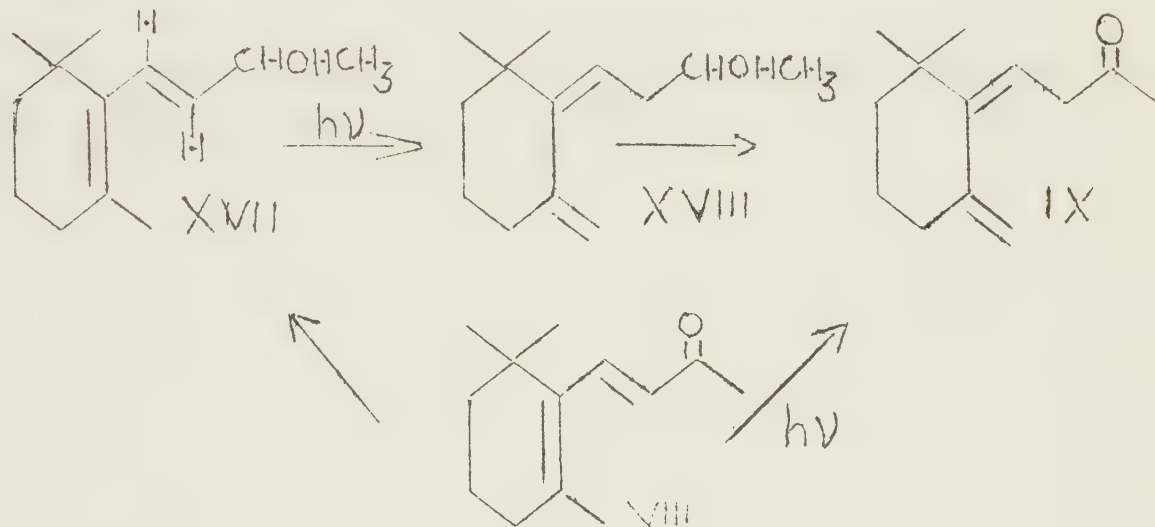
$$\lambda_{\max}: 237 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon = 6000$$

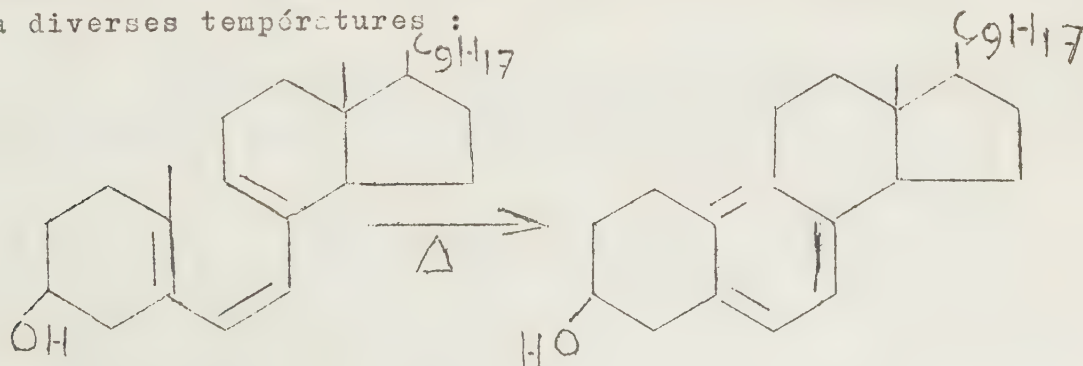
Par irradiation du β ionol en solution dans l'hexane ou dans l'alcool on obtient les résultats suivants : en I.R. disparition de la bande CH=CH trans de (XVII) au profit des deux bandes à 3080 cm^{-1} et 895 cm^{-1} caractéristiques des systèmes méthéniques ; en U.V. disparition du maximum d'absorption à $237 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 6000$, tandis qu'une nouvelle absorption apparaît à $219 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 5000$.

L'irradiation est arrêtée à la disparition des bandes $\text{CH}=\text{CH}$ trans. L'évaporation du solvant permet d'isoler un alcool ($\text{OH } 3630 \text{ cm}^{-1}$) unique en chromatographie en phase vapeur, auquel les données spectrales obtenues font attribuer la structure XVIII.

Une oxydation chronique (104) ($\text{CrO}_3/\text{pyridine}$) en cétone IX identique à celle obtenue par irradiation de la β ionone (VIII), donne la confirmation de la structure proposée. Les spectres I.R. et U.V. sont respectivement superposables tandis que le point de fusion des semicarbazones $F=171-172$ n'est pas abaissé par leur mélange ($F 171-172^\circ$).



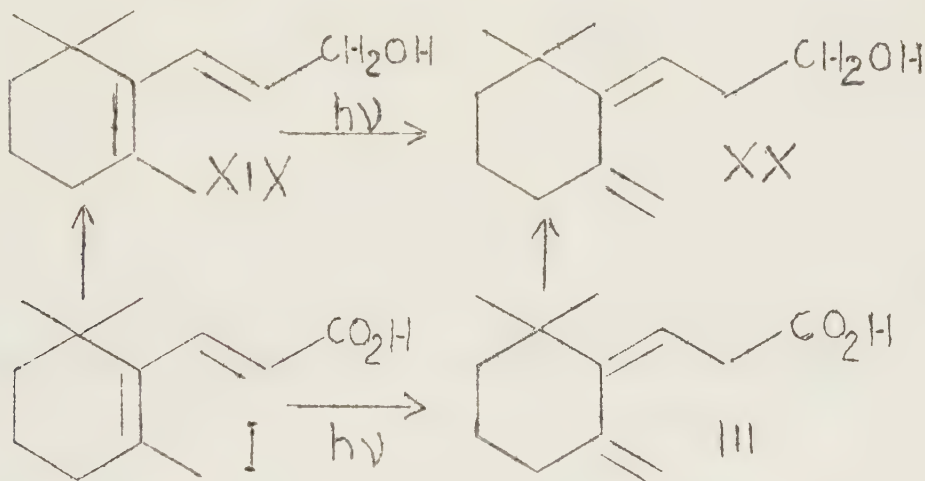
Barton ayant montré (105) que la formation d'un méthène est un processus thermique, dans le cas du passage du précalciférol à la vitamine D, nous avons fait l'irradiation du β ionol à diverses températures :



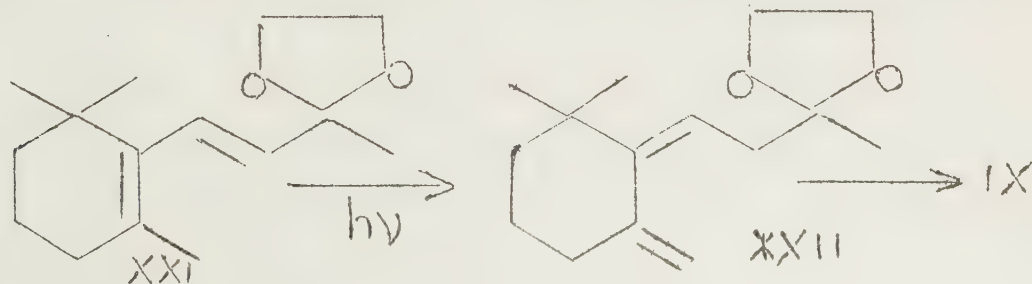
Au cours d'irradiations faites à 10°, 35° ou 68° le même produit XVIII se forme ; la conclusion (dans le cas du β ionol) en faveur de la formation purement photochimique du méthène s'impose.

Cette conclusion a été étendue au β cyclocitrylidène éthanol (XIX) et au cétal cyclique de la β ionone (XXI). Pour l'un et l'autre (XIX) et (XXI) on voit disparaître les bandes $\text{CH}=\text{CH}$ trans à 980 cm^{-1} au profit des bandes méthènes à 3080 et 890 cm^{-1} quelle que soit la température de l'irradiation (10° ou 68°). En U.V. le maximum d'absorption se déplace de λ_{max} . $237\text{ m}\mu$ à λ_{max} . $219\text{ m}\mu$.

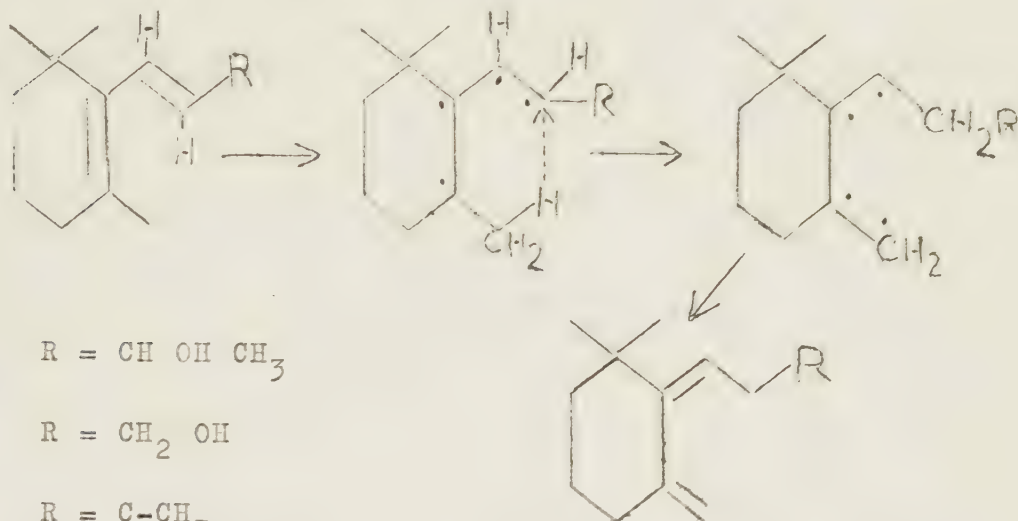
(XIX) conduit à un alcool qui présente les mêmes caractéristiques en I.R. et U.V. que (XX) obtenu par réduction de (III) dont la structure est connue (R.M.N.).



(XXI) conduit à un cétal méthénique (XXII) qui régénéré par HCl dilué permet d'obtenir la cétone (IX)



Ces divers résultats nous amènent à proposer le mécanisme suivant : il y a départ d'un atome d'hydrogène du méthyl en 2', amenant la formation d'un méthène à travers un système transitoire à six éléments.



XVII R = CH OH CH₃

XIX R = CH₂ OH

XXI R = C-CH₃

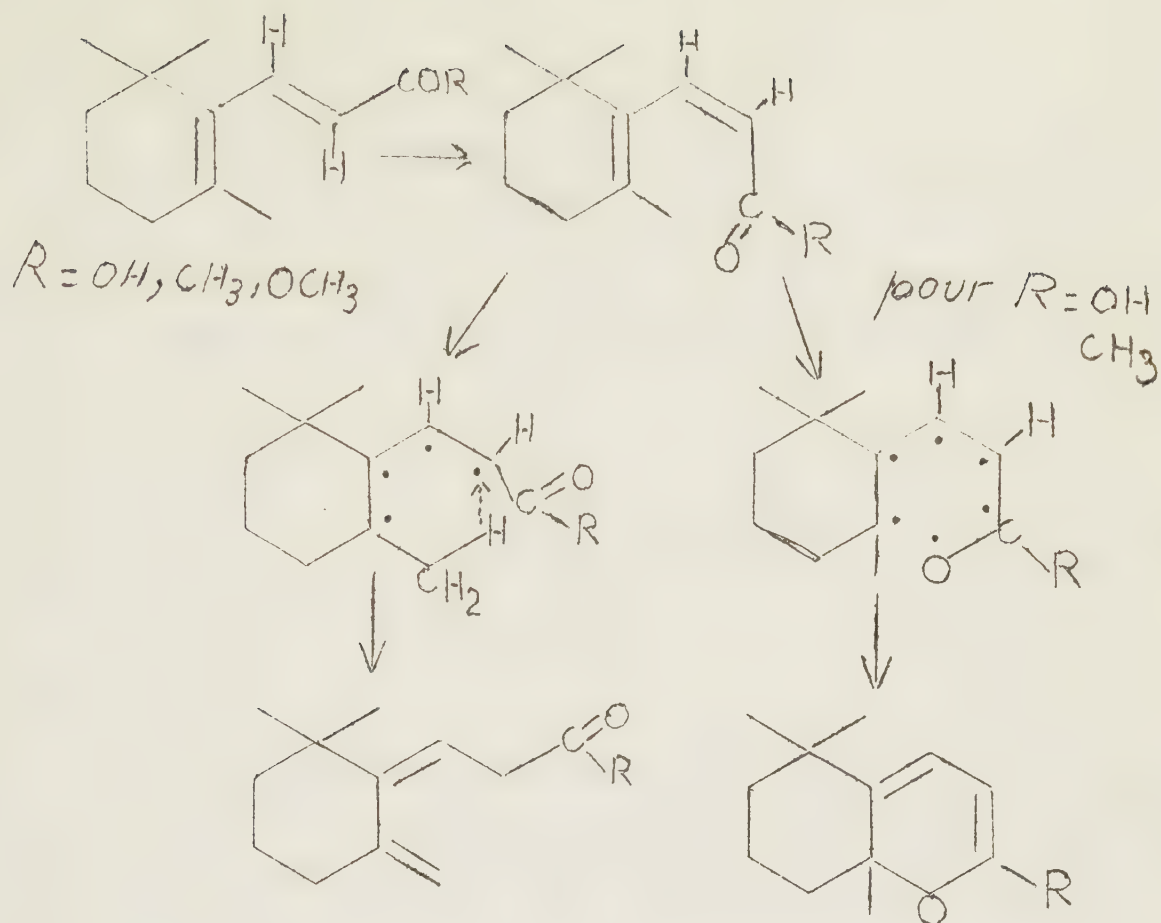
XVIII R = CH OH CH₃

XX R = CH₂ OH

XXII R = C-CH₃

Une des conséquences de ce mécanisme est d'expliquer le manque d'estérification de III lors de l'irradiation de I dans l'alcool puisqu'il n'y a pas passage par une forme énolique du carbonyle comme dans la série de l' α ionone.

En conclusion deux possibilités d'évolution par des systèmes transitoires à six éléments conduisent dans le cas de la β ionone à l'oxyde X isomère de la cis β ionone et à la cétone IX, dans le cas de l'acide I à la δ lactone IV et à l'acide III.

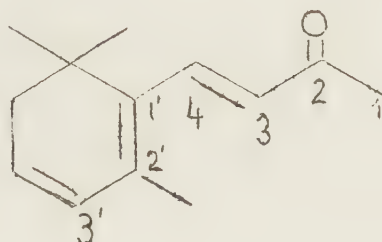


CONCLUSION

Le processus primaire de ces isomérisations en série β ionone est la transformation trans $\rightarrow$ cis ; cet intermédiaire évolue vers la formation d'un diène conjugué exocyclique dont la structure a été déterminée par R.M.N. C'est le départ d'un H du méthyl à travers un mécanisme transitoire à six éléments qui est proposé pour rendre compte de la majorité des résultats observés. Un autre intermédiaire à six éléments à partir de l'intermédiaire cis rend compte de la formation d'hétérocycle oxygéné (lactone, oxyde).

CHAPITRE IV

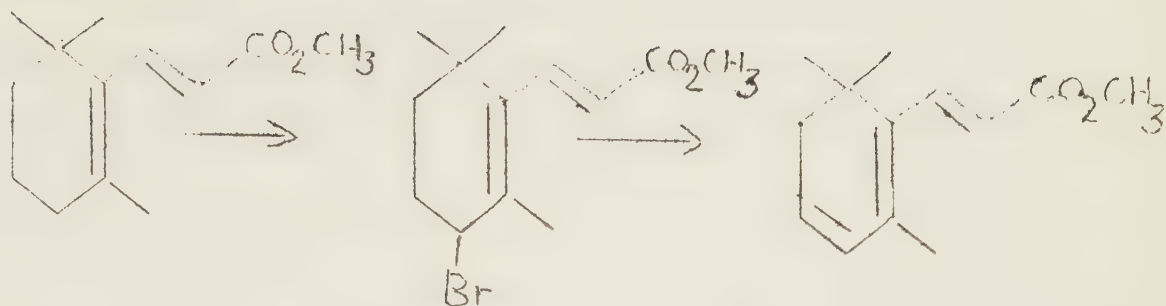
IRRADIATION DANS LA SERIE DE LA DEHYDRO 3' β IONONE



Afin de voir qu'elle était l'influence d'une double liaison supplémentaire dans le cycle de la β ionone sur le mécanisme proposé pour ses transformations photochimiques, nous avons été amenés à irradier des composés appartenant à la série de la dehydro β ionone.

Les esters évoluent généralement d'une façon assez simple en ce sens qu'il n'y a pas formation de lactones comme dans le cas des acides ni d'oxydes comme dans le cas des cétones. Nous avons donc irradié l'ester dehydro β cyclocitrylidène acétique I.

Cet ester I a été préparé d'une façon analogue à celle proposée par Henbest (106) pour préparer la dehydro β ionone. C'est ainsi que nous avons effectué une bromation en α de la double liaison endocyclique de l'ester éthylique de l'acide β cyclocitrylidène acétique au moyen du N bromosuccinimide suivie d'une deshalogénéation par la diéthylaniline et la pyridine.



L'ester déhydro β cyclocitrylidène acétique I obtenu présente en U.V. les deux sommets à $220 \text{ m}\mu$ et $330 \text{ m}\mu$, ce qui est dû comme dans le cas de la β ionone à la non planéité de la chaîne latérale et du cycle.

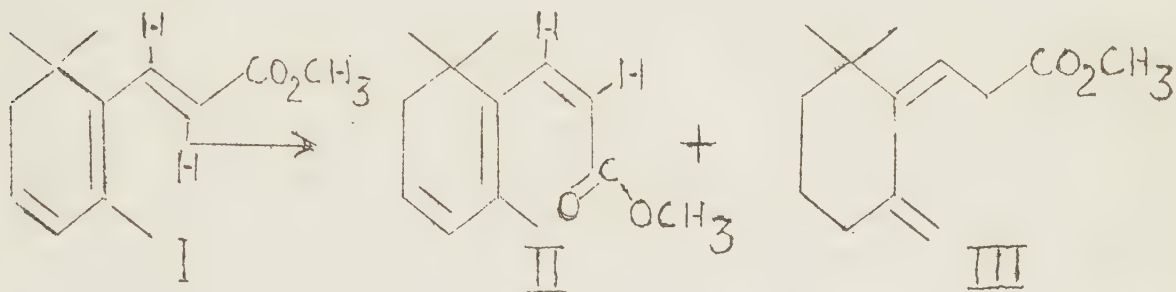
L'irradiation de I a été effectuée en solution dans l'hexane ou dans l'alcool ; dans les deux solvants les résultats sont identiques. On voit disparaître les bandes $\text{C}=\text{C}$ à $1610\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}=\text{CH}$ trans à 980 cm^{-1} du produit initial au profit de la bande $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$ à 3100 et 895 cm^{-1} , tandis que la vibration $\text{C}=\text{O}$ se déplace de 1720 cm^{-1} à 1745 cm^{-1} et que $\text{C}-\text{O}$ ester à 1160 cm^{-1} reste inchangé. Le spectre U.V. subit lui aussi des modifications en ce sens que l'absorption initiale à $330 \text{ m}\mu$ ($\epsilon=9000$) s'affaiblit progressivement.

L'irradiation est arrêtée à la disparition de la bande $\text{CH}=\text{CH}$ trans ; on observe à ce moment les données spectrales suivantes : en I.R. $\text{C}=\text{O}$ intense à 1745 cm^{-1} avec une inflexion à 1720 cm^{-1} , alors que $\text{C}=\text{C}$ à $1610\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$ est très faible et que la bande méthène à 895 cm^{-1} est importante. En U.V. il ne reste rien de l'absorption initiale à $330 \text{ m}\mu$ par contre on note les maxima à $220 \text{ m}\mu$, $235 \text{ m}\mu$ et $270 \text{ m}\mu$. La chromatographie en phase vapeur indique la présence de deux produits dont l'un constitue 80% du mélange.

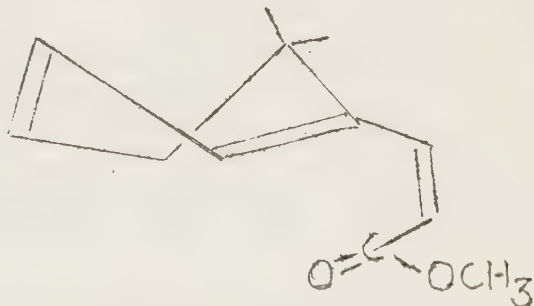
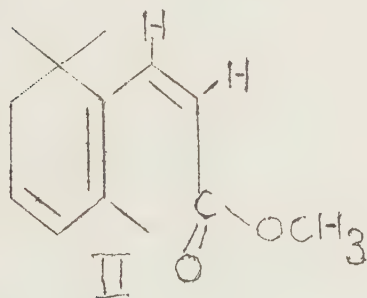
La réduction de ce mélange au moyen de l'hydrure mixte

d'aluminium lithium n'apporte pas de modifications sensibles à l'absorption U.V.

Nous avons alors fait l'hypothèse de travail suivante : après irradiation de I on récupère un mélange de l'isomère cis II et d'un produit d'évolution III auquel nous avons attribué la formule indiquée :



Si le produit II se trouve dans le mélange, il est responsable de l'inflexion à 1720 cm^{-1} du spectre I.R. d'autre part ce produit doit avoir une absorption en U.V. à $225 - 230\text{ m}\mu$ et $270\text{ m}\mu$. Cette absorption s'explique aisément si l'on considère que II est sous une forme cis-S-cis préférentielle (voir résultats antérieurs dans les séries de l' α et de la β ionone) et que la construction des modèles moléculaires montre que la chaîne latérale est dans un plan perpendiculaire du cycle.



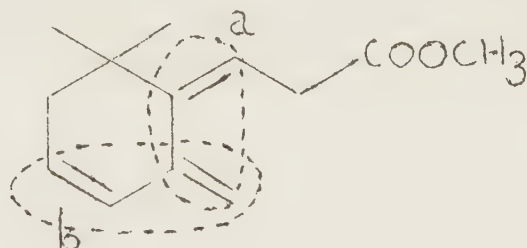
Le système ci-dessus ne doit donner que l'absorption du diène homoannulaire d'une part et l'absorption d'un carbonyle cis-S-cis d'autre part.

Pour le diène homoannulaire (application des règles de

Woodward (90) on doit ajouter les incréments $5 \times 2 = 10 \text{ m}\mu$ dus à la disubstitution à la valeur $\lambda_{\text{max.}} = 257$ du cyclohexadiène 1.3 ce qui fait une absorption qui se situe à $257 + 10 = 267 \text{ m}\mu$

Le passage d'une forme S-trans à une forme S-cis s'accompagne d'un effet bathochrome (75)(76) ($7 \text{ m}\mu$ observés dans le cas du passage de la trans α ionone à la cis α ionone) ; ce qui fera dans le cas envisagé une absorption situé à $220 \text{ m}\mu$ (du système trans initial) plus environ $7 \text{ m}\mu$ soit $225-230 \text{ m}\mu$.

Toutefois cette absorption à $225-230 \text{ m}\mu$ devrait disparaître après réduction à l'hydrure car le chromophore $\text{C}=\text{O}$ se trouve éliminé. Mais la présence du produit III dont l'absorption se situe dans cette région, cache sa disparition. En effet III possède deux chromophores croisés a et b.



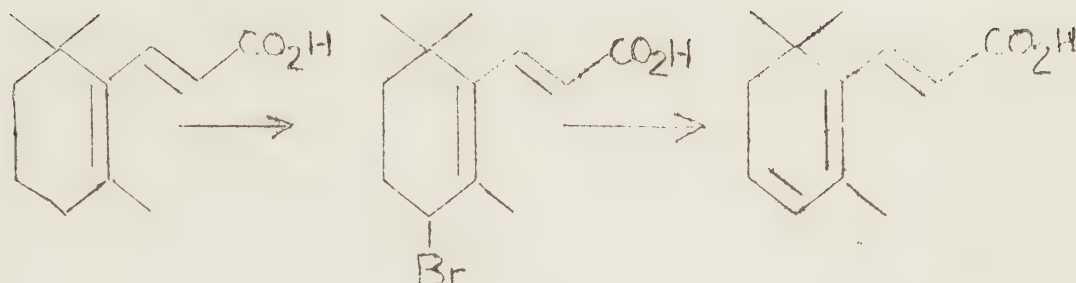
Le chromophore "a" donne une absorption se situant à $219-215 \text{ m}\mu$ (valeur observée dans la série de la β ionone).

Le chromophore "b" donne une absorption à $235 \text{ m}\mu$ valeur observée dans le cas du β phellandrène (103).

D'autre part, III donnerait les vibrations $\text{C}=\text{O}$ à 1745 cm^{-1} et méthène à 895 cm^{-1} en I.R.

Sur cette hypothèse, d'un mélange de produit cis et de produit d'évolution restant après irradiation, nous avons effectué l'irradiation de l'acide dehydro β cyclocitrylidène acétique IV préparé d'une façon analogue à I à partir de l'acide

β-cyclocitrylidène acétique.



Par irradiation dans l'hexane, les bandes HC=CH trans à 985 cm^{-1} , C=C à 1620 cm^{-1} de IV initial disparaissent au profit de la bande méthène à 895 cm^{-1} tandis que la vibration C=O à 1695 cm^{-1} se déplace jusqu'à 1705 cm^{-1} avec un crochet à 1740 cm^{-1} . L'absorption U.V. initiale à $320\text{ m}\mu$ s'affaiblit rapidement pour devenir inexistante quand l'irradiation est arrêtée.

Un lavage à la soude 2N à froid permet de séparer une partie neutre d'une partie acide.

La partie neutre examinée en I.R. laisse apparaître la vibration C=O à 1740 cm^{-1} attribuable à une δ lactone tandis qu'en U.V. il n'y a pas d'absorption. Cette δ lactone VIII a été purifiée par passage sur colonne d'alumine, elle possède deux doubles liaisons à la microhydrogénation.

La partie acide montre en I.R. une bande O=O large à 1700 cm^{-1} , une faible bande de conjugaison à 1600 cm^{-1} et une bande méthène à 885 cm^{-1} . En U.V. les maxima à $218, 235, 270\text{ m}\mu$ sont retrouvés.

L'estérification de cette partie acide au moyen du diazo méthane permet d'obtenir dans les mêmes proportions, un mélange d'esters analogue à celui formé dans l'irradiation de I.

Une chromatographie de ces esters sur alumine permet de séparer un produit dont les données spectrales sont en accord avec la structure III proposée.

I.R. $\nu_{\text{C=O}}$ à 1745 cm^{-1} $\nu_{\text{C-O ester}}$ 1160 cm^{-1}
méthène C=CH_2 à 3100 et 895 cm^{-1}

U.V. max. $220 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 10000$
" $235 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 9300$

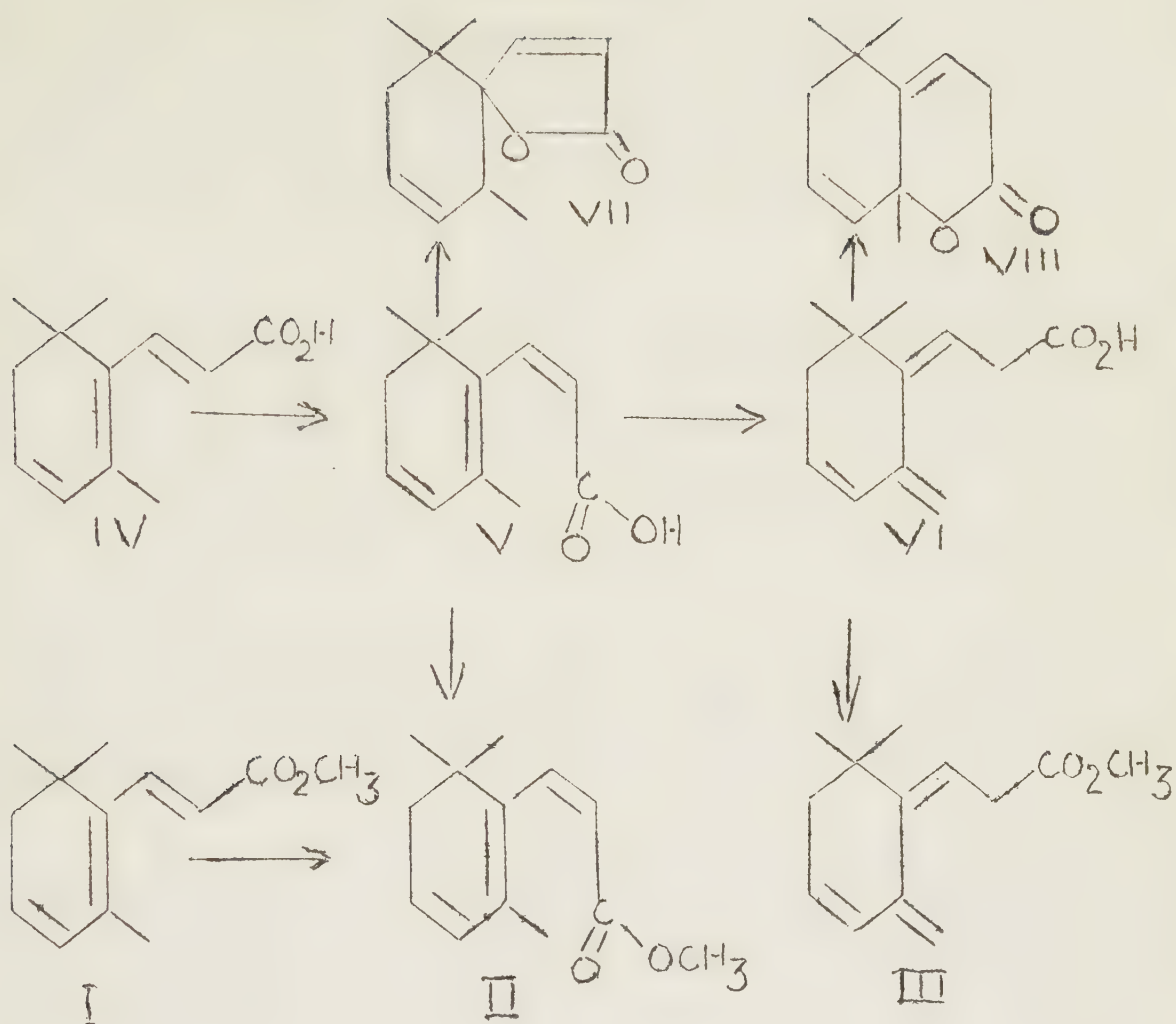
La microhydrogénation dans l'acide acétique montre que III possède trois doubles liaisons.

La continuation de la chromatographie permet d'isoler le produit de structure II. pour lequel les données spectrales sont les suivantes : I.R. $\nu_{\text{C=O}}$ à 1715 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ à 1610 cm^{-1} , C-O ester à 1150 cm^{-1} . La différence ($\Delta\nu = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C=C}} = 1715 - 1610 = 105 \text{ cm}^{-1}$) est en accord avec les données de Braude (77) pour un système cis-S-cis ainsi que (78) le rapport

$$\frac{\epsilon_{\text{C=O}}}{\epsilon_{\text{C=C}}} = 2 \text{ . D'autre part, en U.V. les maxima observés se}$$

situent à $230 \text{ m}\mu$ et $270 \text{ m}\mu$ donc en accord avec la possibilité d'absorption déjà discutée pour un produit tel que II.

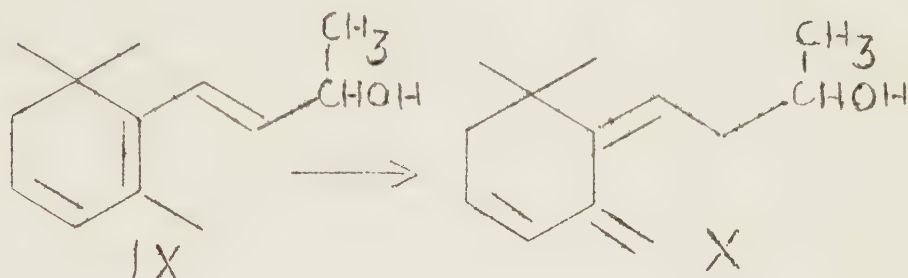
La lactonisation de la partie acide de l'irradiation apporte une preuve supplémentaire de la présence des acides V et VI. En effet elle permet d'isoler après chromatographie sur alumine une γ lactone VII et une δ lactone VIII. Cette dernière identique (I.R., U.V. respectivement superposables) à celle obtenue dans les parties neutres de l'irradiation. La γ lactone VII $\nu_{\text{C=O}}$ 1770 cm^{-1} en I.R., présente un maximum d'absorption à $212 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 15000$ en U.V., cette absorption disparaît après réduction de VII par l'hydrure mixte d'aluminium lithium ce qui est conforme à la structure proposée ; pour le même produit ^(VII) deux doubles liaisons sont trouvées à la microhydrogénation. VII provient de la lactonisation de V.



Les irradiations de IV effectuées dans le chloroforme ou dans l'alcool n'apportent pas de résultats différents. Toutefois dans les parties neutres de ces irradiations, la γ lactone VII est retrouvée à côté de VIII mais ceci provient de la polarité du milieu comme nous l'avons dit en série β ionone.

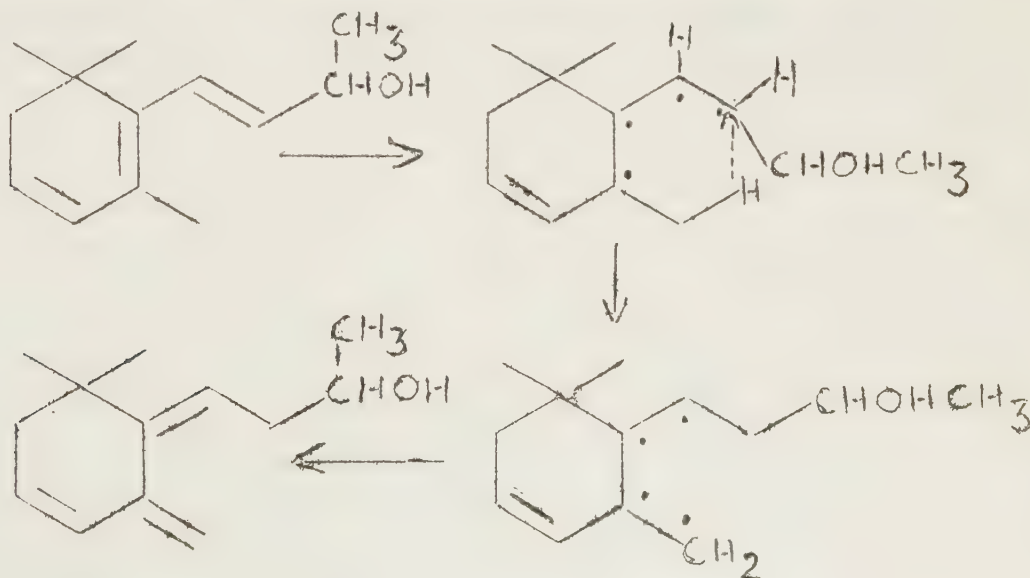
Il apparaît donc que l'introduction d'une double liaison supplémentaire dans le cycle de la β ionone ne provoque pas de

modifications du mécanisme photochimique. L'irradiation du déhydro
 β ionol IX OH 3650 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ trans 980 cm^{-1} en I.R. λ_{max} 285 $\text{m}\mu$,
 $\epsilon = 8000$, préparé selon Henbest (106), permet l'obtention d'un
 alcool saturé qui ne s'oxyde pas sur InO_2 et auquel les données
 spectrales font attribuer la structure X.

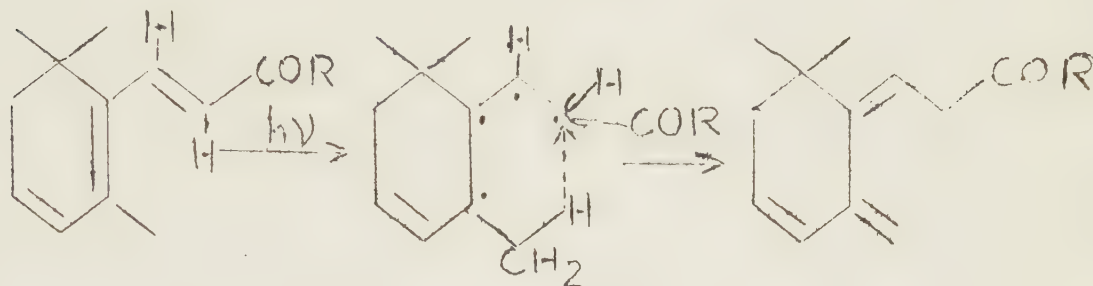


En effet pour les bandes méthène: à 3100 et 895 cm^{-1}
 sont retrouvées en I.R. ainsi que la bande OH à 3650 cm^{-1} alors qu'en
 U.V. l'absorption est maximale à 219 $\text{m}\mu$ et à 234 $\text{m}\mu$.

Le mécanisme de la transformation photochimique s'écrit
 d'une manière identique à celle proposée pour la série β ionone
 arrachement d'un H du méthyl en 2' donnant un diène conjugué exo-
 cyclique à travers un système transitoire à six éléments.



Ce mécanisme est probablement valable pour la dehydro- β ionone elle-même ; dans le cas de l'acide IV ou de l'ester I il s'écrit :

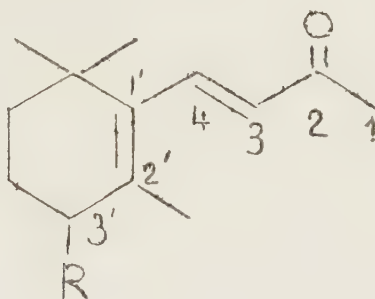


EN CONCLUSION

Le mécanisme primaire est, là encore, une isomérisation trans $\rightarrow$ cis, le produit cis évoluant vers le composé à diène conjugué exocyclique. C'est un mécanisme transitoire à six éléments analogue à celui adopté pour la β ionone qui est proposé pour rendre compte de l'évolution; la double liaison supplémentaire introduite dans le cycle n'apporte pas de perturbation.

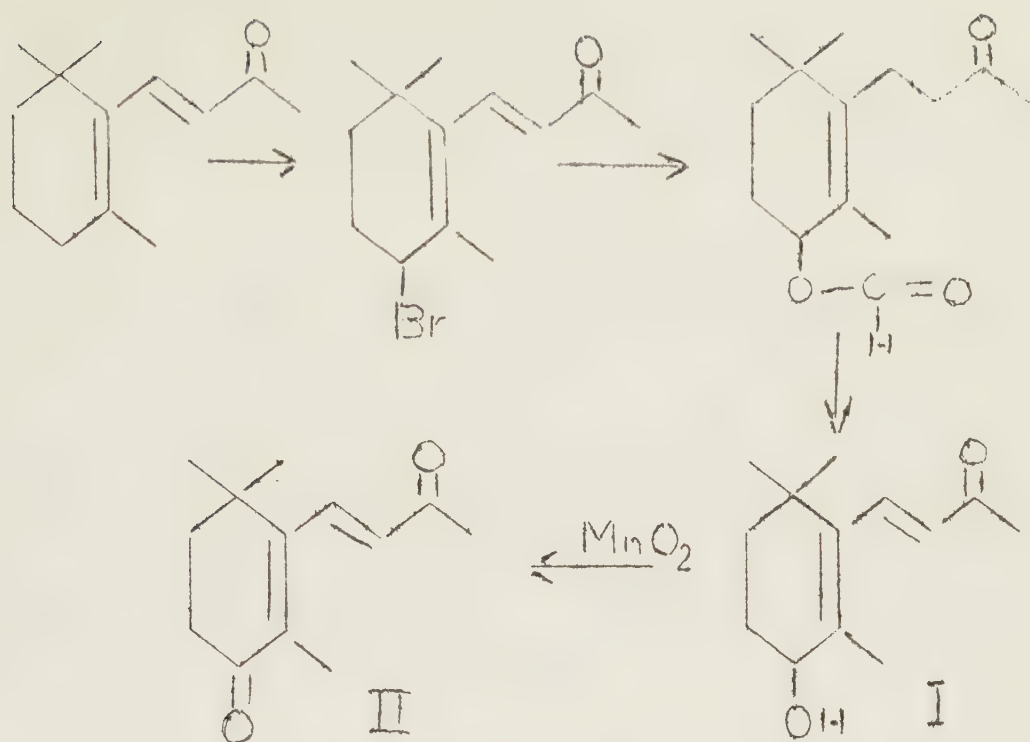
C H A P I T R E V

IRRADIATIONS DANS LA SERIE DE LA β IONONE SUBSTITUEE



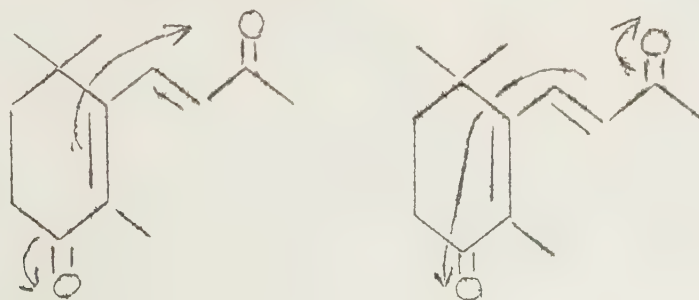
Les irradiations, effectuées sur les produits de la série dehydro β ionone, ayant montré que l'introduction d'une double liaison en 3' ne modifiait pas le mécanisme photochimique proposé pour l'évolution des produits de la série, nous avons voulu vérifier qu'elle était l'influence d'une substitution en 3'. Pour cela l'hydroxy 3' β ionone et la céto 3' β ionone ont été préparées et irradiées.

La synthèse de ces produits est décrite dans la littérature (109) : la β ionone subit une bromation en α de la double liaison endocyclique 1' au moyen du N. bromosuccinimide, le traitement de la bromo 3' β ionone par l'acide formique et le formiate de sodium permet l'obtention du dérivé formylé en 3', qui est hydrolysé, par le carbonate de sodium aqueux, en hydroxy 3' β ionone.



La fonction alcool allylique secondaire s'oxydant par MnO_2 pour donner une cétone (80) nous avons préféré l'emploi de ce réactif à l'oxydation chronique décrite par les auteurs (106) pour passer de I à II.

La diénone obtenue II cristallisée (F=51-52) présente deux maxima en U.V. (λ_{max} 223 $m\mu$ $\epsilon = 9700$ - λ_{max} 277 $m\mu$ $\epsilon = 10200$) qui sont dus comme pour la β ionone au manque de coplanéité de la chaîne latérale et du cycle (106) (81). L'absorption à 223 $m\mu$ est redevable aux chromophores partiels $C=C-C=O$. L'absorption à 277 $m\mu$ peut s'expliquer par un effet hypsochrome du $C=O$ dont la polarisation est inverse de celle de la diénone et qui présente deux possibilités :



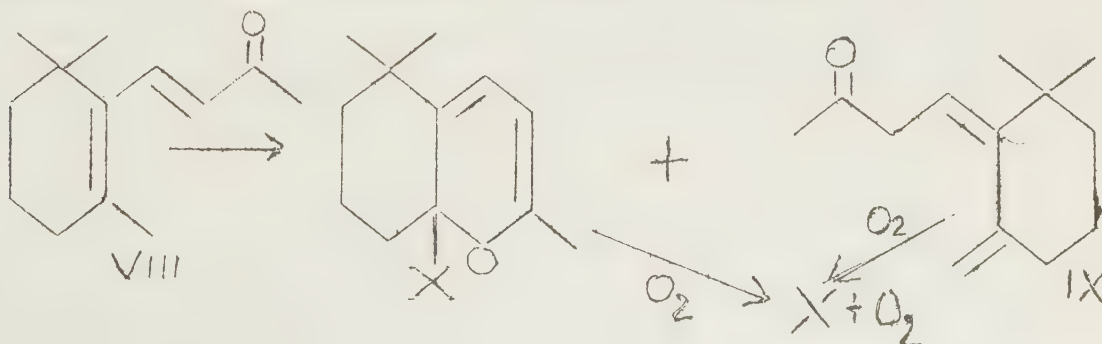
Par irradiation de II dans l'alcool ces absorptions U.V. disparaissent, tandis qu'en I.R. des bandes intenses attribuables à un hétérocycle oxygéné apparaissent à 980, 1050, 1085 cm^{-1} ; la vibration $\text{C}=\text{O}$ initiale à 1670 cm^{-1} se déplace jusqu'à 1725 cm^{-1} .

L'irradiation est arrêtée quand il y a égalité de l'intensité des deux bandes $\text{C}=\text{O}$. (1670 et 1725 cm^{-1})

Le solvant évaporé un produit blanc F 135-138° cristallise dans l'éther de pétrole. Ce produit est responsable de la vibration $\text{C}=\text{O}$ à 1725 cm^{-1} observée en I.R. ainsi que des bandes à 980, 1050, 1085 cm^{-1} . Il n'absorbe pas en U.V. et ne peut correspondre ni à un peroxyde, ni à un hydroperoxyde car il ne déplace pas l'iode de l'iodure de potassium.

L'irradiation de I dans l'alcool conduit à des résultats analogues : apparition des bandes d'hétérocycle 960, 1060 cm^{-1} déplacement de $\text{C}=\text{O}$ de 1675 à 1720 cm^{-1} , disparition de l'absorption U.V. à 285 $\text{m}\mu$ $\epsilon = 8000$. Toutefois nous n'avons pu obtenir de produit cristallisé à partir de la masse pâteuse, restant après évaporation de l'alcool, dont l'analyse centésimale n'a pas été effectuée.

La fixation d'oxygène sur les photoproduits de II est à rapprocher des résultats observés par Buchi et Yang (2) à partir de l'oxyde X isomère de la cis (β ionone qui abandonné à l'air laisse apparaître un produit cristallisé F 130° dont l'analyse correspond à la fixation d'une molécule d'oxygène.



Ces analogies de fixation d'oxygène laissent supposer que II évolue de la même façon que VIII, d'autre part la connaissance de la formule de X oxydé permettrait de déterminer la formule du produit d'oxydation de II irradié.

Nous avons également observé la cristallisation de ce produit d'oxydation de ^A, pour lequel les données analytiques et spectrographiques sont les suivantes :

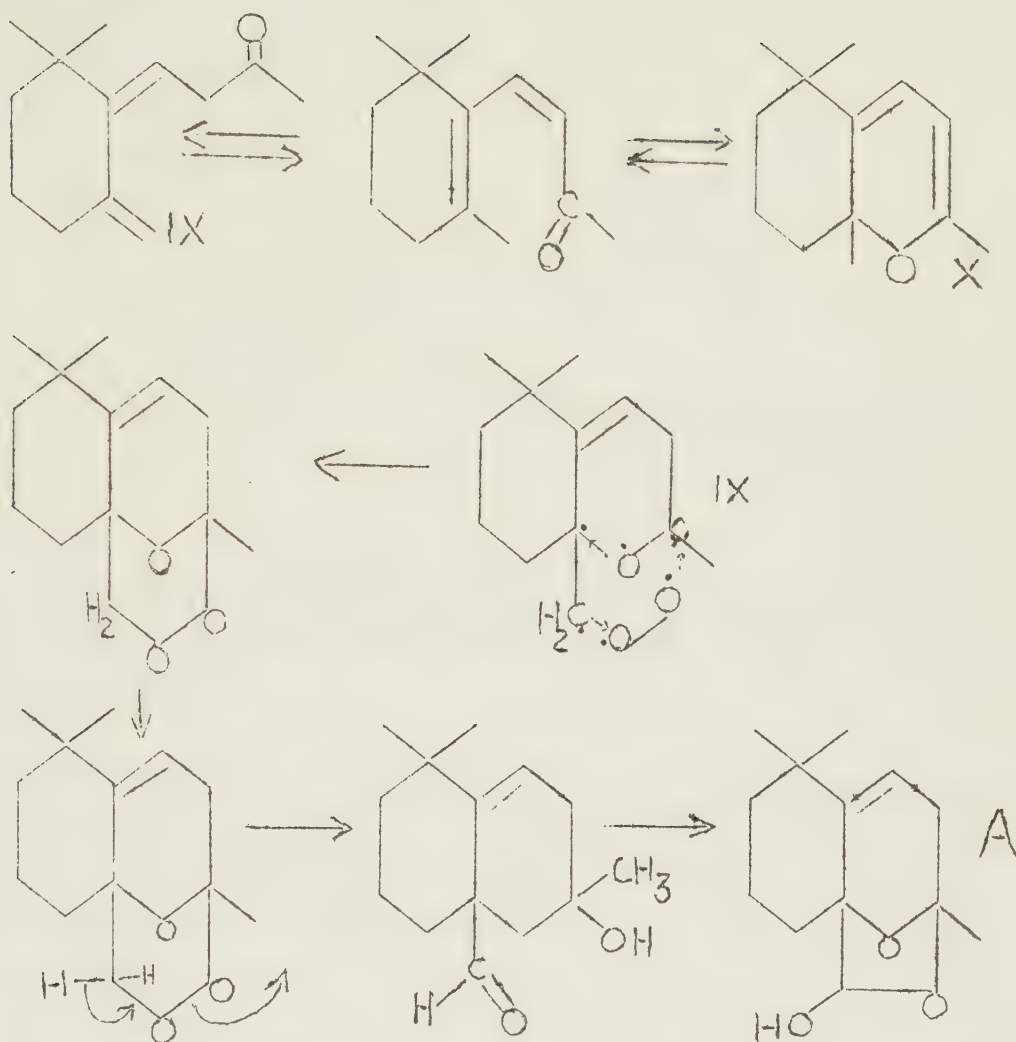
Données analytiques

- Pas de réaction colorée avec IK
- Analyse: $C_{13}H_{20}O_3$
- Microhydrogénation : 2 doubles liaisons dans l'acide acétique
- 0 dans l'alcool
- H nobles : 1 seul hydrogène mobile

Données spectrographiques

- I.R. OH à 3600 cm^{-1}
 gendinéthyl à $1370-1380\text{ cm}^{-1}$
 hétérocyle à $990-1060-1080\text{ cm}^{-1}$
 méthène ou cyclopropane à 850 cm^{-1}
- U.V. pas d'absorption
- R.M.N. pas de possibilité de cyclopropane

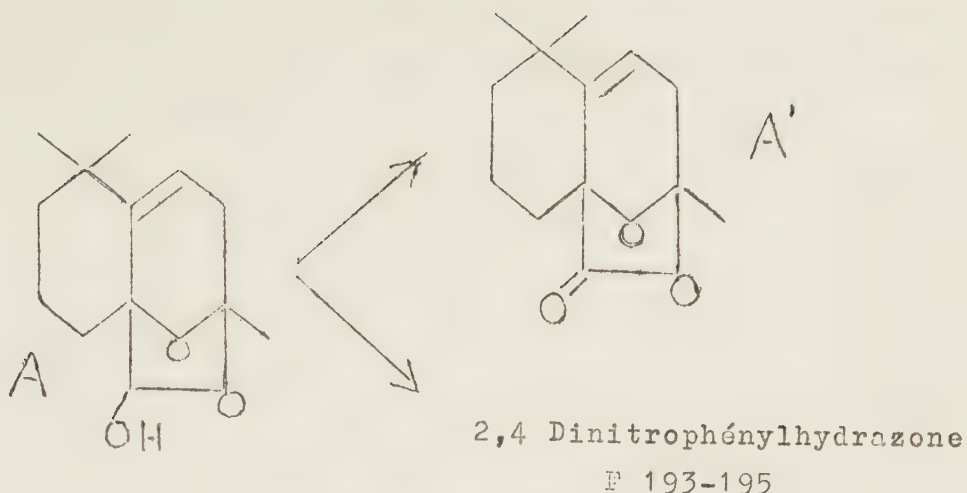
L'expérience nous ayant montré que IX abandonné à l'air laissait cristalliser un produit identique à celui obtenu par oxydation de X nous avons alors fait l'hypothèse d'un produit correspondant à la formule (A) qui se formerait de la façon suivante :



Il y aurait addition d' O_2 sur IX avec formation d'un cycle à six éléments contenant trois oxygènes ; ce produit se réarrangerait, suivant un mécanisme apparenté à celui observé pour les produits de photoxydation du menthofuranne (107), en aldéhyde alcool dont la forme A est l'hénicétal.

La formule A proposée est en accord avec les différentes données analytiques et spectrographiques. Elle rend compte d'autre part de la possibilité d'oxydation de A observée.

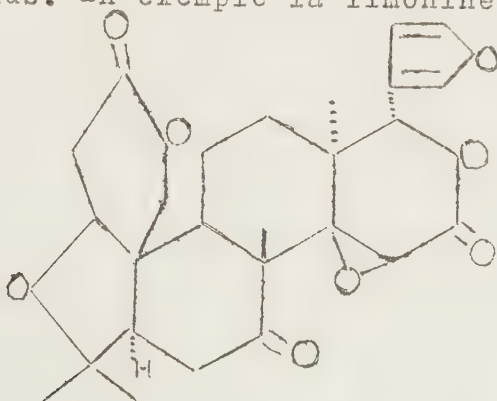
En effet A abandonné sur $LiNO_2$ permet l'obtention d'un produit carbonyle (I.R. $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1}) qui peut correspondre à A' bien que nous manquions d'informations sur les γ lactones dont un carbone est remplacé par un oxygène.



D'autre part un hémicétal doit pouvoir donner une 2,4 dinitro phénylhydrazone possibilité que nous avons vérifiée, (D.N.P. F 193-195).

Actuellement d'autres réactions chimiques (réduction, acido catalyse) sont à l'étude dans le laboratoire afin d'infirmer ou de confirmer la structure A proposée. Lorsque la structure du produit d'oxydation de la série β ionone (venant de X et de IX) sera connue, il sera possible de donner la formule et le mécanisme de la formation du produit d'oxydation de la côté 3' β ionone irradiée.

En remarque nous pouvons ajouter que des produits naturels comportant un grand nombre d'atomes d'oxygènes dans leur structure sont connus. En exemple la limonine (108),

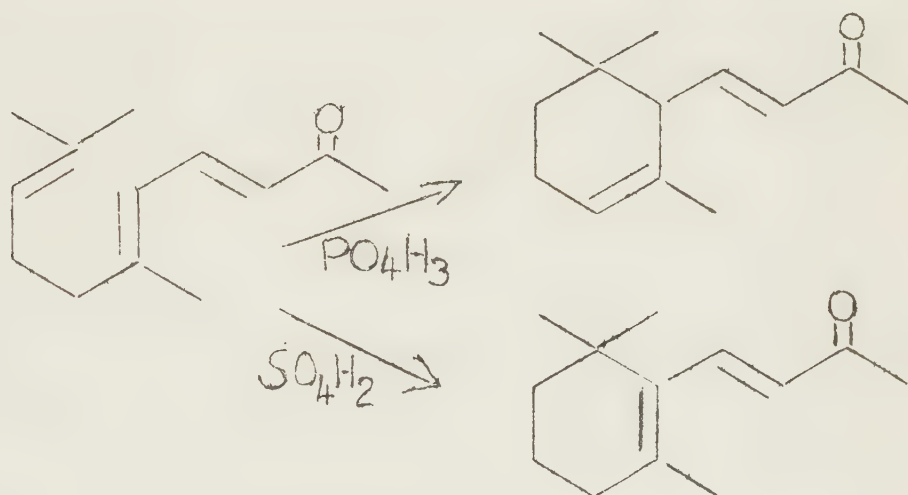


et il est possible qu'on arrive à expliquer leur biogénèse à travers des mécanismes de fixation d'oxygène semblables à ceux que nous avons observés.

C H A P I T R E VI

I - IRRADIATION DE LA PSEUDO IONONE

La pseudo ionone est la matière première la plus souvent utilisée pour préparer l' α et la β ionone puisqu'une cyclisation en milieu acide (111) suffit pour obtenir ces deux derniers composés



Aussi après les irradiations des composés des séries α et β ionone il nous a paru normal d'envisager son irradiation. Que celle-ci soit effectuée sans solvant ou en solution dans l'hexane ou l'alcool les résultats sont identiques ; il y a polymérisation de la ϕ ionone, phénomène déjà observé par Buchi et Yang (2).

Dans les trois cas apparaît une bande C=O saturé à 1730 cm^{-1} en I.R. aux dépens de la bande C=O de la ϕ ionone

initiale à 1675 cm^{-1} , tandis que l'absorption U.V. à $291\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24000$) disparaît progressivement.

Le produit obtenu a un point d'ébullition ($170^\circ/0,2\text{mm}$) trop élevé pour correspondre à un produit d'évolution simple de la Φ ionone, d'autant plus que si son analyse est identique à celle de la Φ ionone, sa microhydrogénation (2,5 doubles liaisons) ne peut correspondre à un produit de cyclisation, pour lequel on devrait trouver trois doubles liaisons. Le degré de polymérisation de la Φ ionone, ni la formule du polymère n'ont été déterminés.

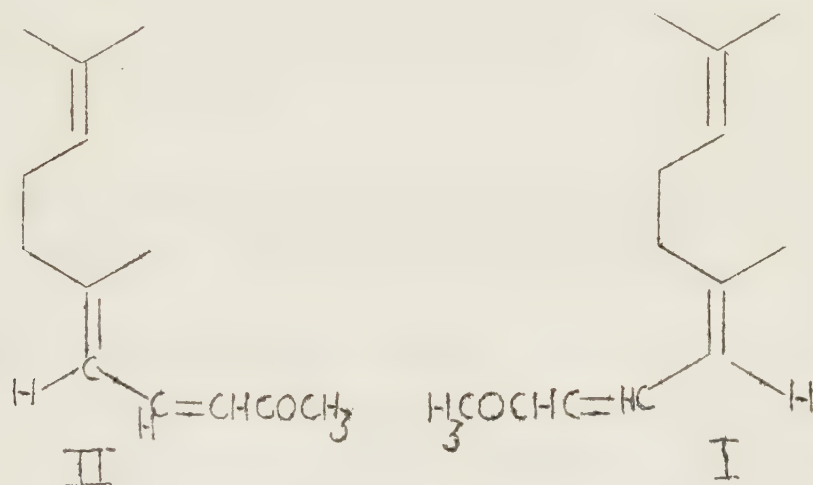
L'irradiation de la Φ ionone, effectuée dans le chloroforme se passe de façon différente. Si une bande $\text{C}=\text{O}$ à 1730 cm^{-1} apparaît en I.R. à côté de la vibration $\text{C}=\text{O}$ à 1675 cm^{-1} de la Φ ionone initiale, tandis que disparaît l'absorption U.V. à $291\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24000$), le produit responsable de cette vibration n'est pas un polymère.

En effet, la tête de distillation, obtenue lors de l'essai de fractionnement du mélange complexe (10 pics en chromatographie en phase vapeur) résultant de l'irradiation, montre un accroissement en intensité de la vibration $\text{C}=\text{O}$ à 1730 cm^{-1} en I.R. D'autre part, quoique cette tête de distillation constitue elle-même un mélange de trois produits (3 pics en chromatographie en phase vapeur), il a été possible d'en faire cristalliser une 2,4 dinitro phénylhydrazone jaune F:70-75 dont l'analyse correspond à une masse moléculaire identique à celle de la 2,4 dinitro phényl hydrazone de la Φ ionone.

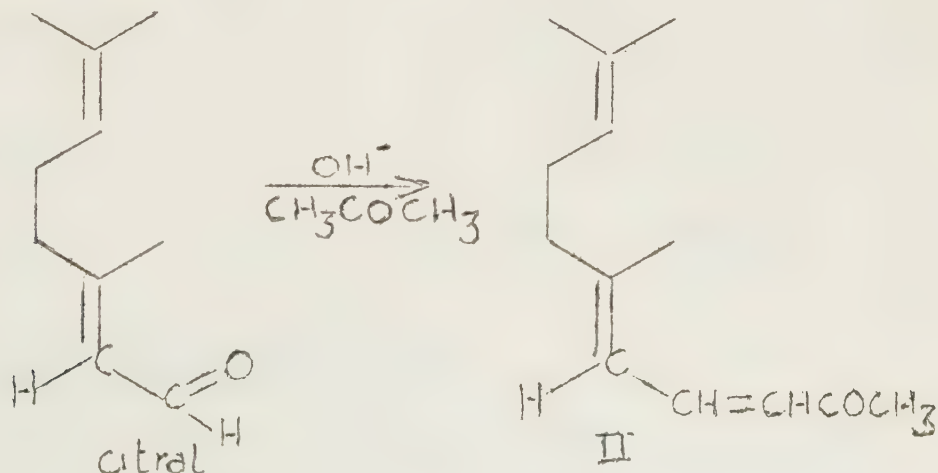
Le produit qui s'est formé lors de l'irradiation ne peut donc être qu'un isomère de la Φ ionone, malheureusement même avec l'aide de la chromatographie en phase vapeur nous n'avons pu l'isoler pur, pas plus d'ailleurs que les autres constituants du mélange.

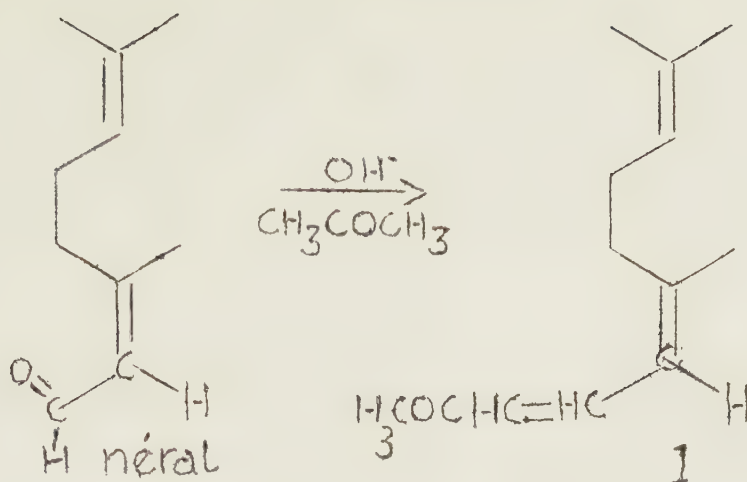
Il est vraisemblable, que la différence, des résultats obtenus, lors de l'irradiation de la Φ ionone dans le chloroforme avec ceux obtenus lors des irradiations dans l'alcool et l'hexane, provient de l'action conjuguée des rayons U.V. et de l'acidité du milieu du premier solvant (décomposition du CHCl_3 en acide chlorhydrique sous l'influence des U.V.).

La Φ ionone commerciale existe sous deux formes isomères I et II.



La présence de ces deux isomères dans un mélange à 60% de II pour 40 % de I (rapport des aires du chromatogramme) provient du fait que la synthèse de la Φ ionone est réalisée par condensation de l'acétone et du citral (110) et que ce dernier produit contient toujours son isomère néral.





Nous avons pensé simplifier le problème de l'irradiation en irradiant séparément l'isomère I et l'isomère II.

La séparation des deux isomères a été réalisée par chromatographie en phase vapeur sur Appareil Aerograph Autoprep. A 700, équipé d'une colonne Ucon Polar, chauffée à 225° C; le gaz vecteur est l'hydrogène avec un débit de 200 cc/minute.

Ces deux isomères présentent les caractéristiques suivantes:

	η_D^{18}	Indice de Refraction	U.V.		I.R.
			λ_{max}	ϵ	
Ionone de départ		1,528	291	24000	identiques
Isonère I		1,525	291	23300	
Isonère II		1,531	291	27000	

2,4 dinitrophényl hydrazone

Isonère I	F: 134-135	U.V. λ_{max} 400 m μ ϵ = 34700
Isonère II	F: 149-150	U.V. λ_{max} 400 m μ ϵ = 36300

Ces deux isomères ont été synthétisés par Melle C. Devallois à partir du géraniol d'une part et du nérol d'autre part, en condensant ces deux produits avec l'acétone dans une réaction d'Oppenauer selon Ruzicka (111). Le produit obtenu par condensation avec le géraniol s'avère identique à l'isonère II tandis que le produit obtenu par condensation avec le nérol est identique à I.

Les temps de retention obtenus en chromatographie en phase vapeur sur appareil Aerograph A 90 équipé d'une colonne Ucon Polar à 205° sont respectivement égaux à :

7'30" pour l'isonère I et pour le produit de condensation du nérol

10'30" pour l'isonère II et pour le produit de condensation du géraniol.

Isonères I et II de synthèse

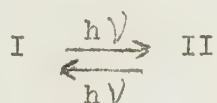
	U.V.	2,4 dinitro phényl hydrazone
I	$\lambda_{\max}$ 291 $\xi = 21000$	F 134-135
II	$\lambda_{\max}$ 291 $\xi = 24000$	F 150-151

séparément

Les deux isomères irradiés en solution dans le chloroforme évoluent de façon identique en ce sens que après irradiation de I on ^{le} retrouve mélangé avec l'isonère II à côté d'autres produits d'évolution (chromatographie en phase vapeur)

- après irradiation de II on le retrouve mélangé avec l'isonère I et les autres produits d'évolution.

De telle sorte que l'on a l'équilibre :



Ces deux isomères I ou II réagissent de façon identique avec l'acide phosphorique (109) pour donner l' α ionone trans caractérisée par sa 2,4 dinitro phényl hydrazone $F=149^\circ$ et son temps de rétention 5'10" (sur colonne Ucon Polar à 200° Aero-graph A 90) identiques dans les deux cas.

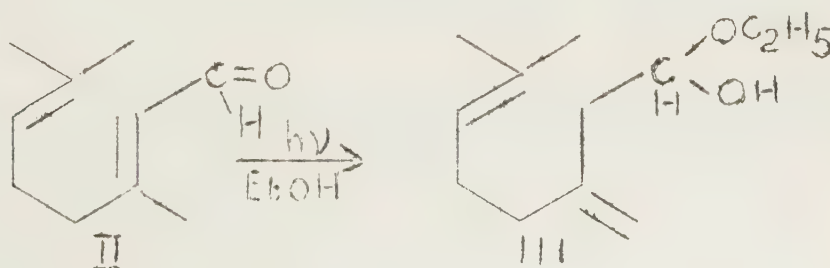
II - IRRADIATION DU CITRAL

L'irradiation de la Φ ionone ne nous ayant pas donné de résultats tangibles nous nous sommes alors intéressés à l'irradiation du citral. Celui-ci n'a pas été débarrassé de son isomère néral puisque l'irradiation de la Φ ionone a montré qu'il y avait passage de la forme I (isomérisation néral) à la forme II (isomérisation citral) et inversement.

Le citral a été irradié dans divers solvants :

Dans l'hexane aucune modification des spectres U.V. et I.R. n'est observée. Le citral demeure donc inchangé.

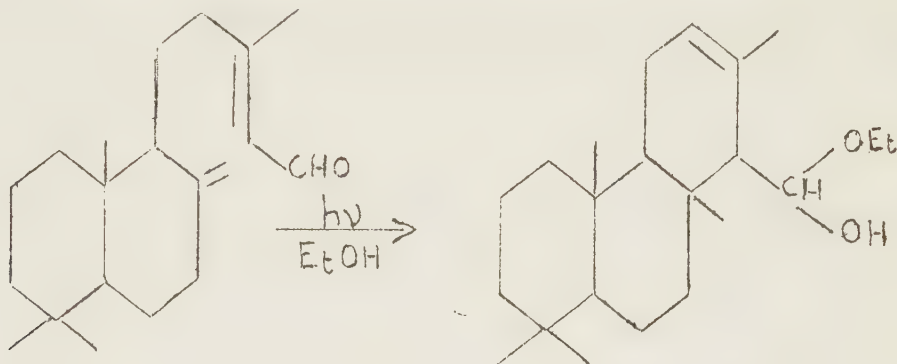
Dans l'alcool il y a addition du solvant sur le citral d'une façon non reproductible. Pourtant il semblerait que l'on passe à une forme hémiacétal du γ citral (III), car nous avons obtenu un produit dont le spectre I.R. montre les bandes OH libre à 3630 cm^{-1} , OH associé à 3400 cm^{-1} , $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > C = CH_2$ à 890 cm^{-1} , ainsi que les vibrations à 1150, 1120, 1050 et 990 cm^{-1} caractéristiques des éthers. Le spectre U.V. ne présente aucune absorption.



L'analyse correspond à la formule III indiquée. Cependant il ne nous a pas été possible de régénérer du δ citral, à partir de III, lors d'un essai d'hydrolyse avec l'acide paratoluène sulfonique.

Dans le butanol ou le méthanol, on observe, également, des additions non reproductibles d'alcool sur la molécule de citral.

Ces additions d'alcool sont à rapprocher des observations de J. Millot dans la série du manool et il est remarquable que de telles additions ne soient pas observées sur les cétones.



Lors de l'irradiation du citral en solution chloroformique on voit apparaître en I.R. une bande méthène à 895 cm^{-1} , tandis que la bande C=O à 1695 cm^{-1} du citral initial diminue d'intensité au profit d'une nouvelle bande C=O à 1715 cm^{-1} . L'irradiation est arrêtée quand ces deux bandes C=O sont égales en intensité.

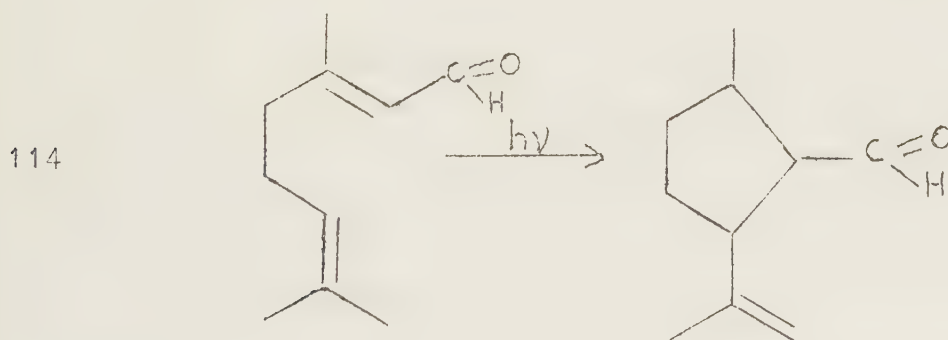
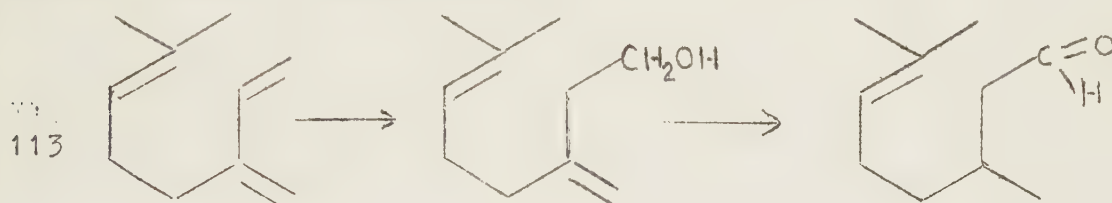
La distillation ne permet pas d'isoler le produit responsable de la vibration C=O à 1715 cm^{-1} . Toutefois la fraction passant en tête de distillation est enrichie en ce produit.

Afin de contourner les difficultés de séparation, cette tête de distillation a été réduite par AlLiH_4 en un mélange de géraniol et d'alcool isomère.

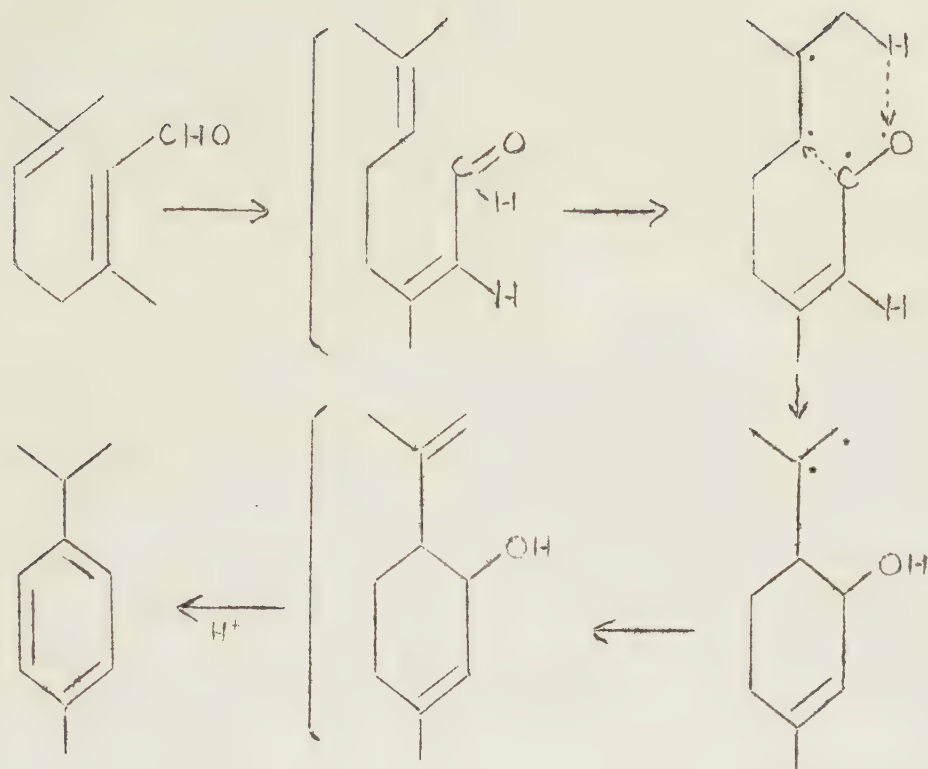
L'action du bioxyde de manganèse sur ce mélange a permis l'oxydation du géraniol en citral qui a été séparé au moyen du réactif F de Girard.

L'alcool (isomère du géraniol) non allylique présente la vibration méthène à 895 cm^{-1} . Son oxydation a été réalisée au moyen du complexe $\text{CrO}_3/\text{Pyridine}$, mais l'aldéhyde obtenu (I.R. 2820 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} , 895 cm^{-1}) n'est pas pur en chromatographie en phase gazeuse; nous n'avons pu en faire cristalliser ni semicarbazone, ni 2,4 dinitro phényl hydrazone.

Ce produit peut aussi bien correspondre au γ citral obtenu par Chamayou (113) qu'au produit obtenu par Cookson, Hudec, Knight, Whitcar (114) dans une irradiation du citral dont ils n'indiquent pas les conditions.



Le seul résultat certain auquel nous sommes parvenus est le suivant : par irradiation prolongée de citral dans le chloroforme on arrive au paracymène. Ceci explique pourquoi il est difficile d'avoir un produit carbonylé à 1715 cm^{-1} pur car il est un des multiples intermédiaires de l'évolution du citral au paracymène.



Ce paracymène a été caractérisé par son spectre I.R., son temps de rétention en chromatographie en phase vapeur, respectivement identiques à ceux d'un échantillon de paracymène Chiris. Ces deux produits de sources différentes ne présentent qu'un seul pic en chromatographie en phase vapeur quand ils sont mélangés. D'autre part, l'analyse est théorique pour $C_{10}H_{14}$.

Conclusion

Ces irradiations sur le citral et la Φ ionone nous amènent à conclure que les produits non cycliques évoluent en lumière U.V. de multiples façons dues vraisemblablement aux diverses possibilités inhérentes à leurs structures.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons pu montrer que sous l'influence du rayonnement U.V. les produits (acide, ester, cétone) d'une même série évoluaient d'une façon analogue. D'autre part, il apparaît, dans la partie de cet exposé consacrée à l'évolution des composés de la série α ionone, qu'après l'isomérisation trans-cis proposée par les auteurs le produit cis évolue vers l'isomère rétro. Un mécanisme transitoire à six éléments avec éno-lisation du C=O rend compte des résultats obtenus.

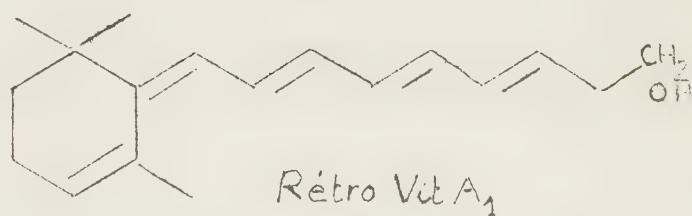
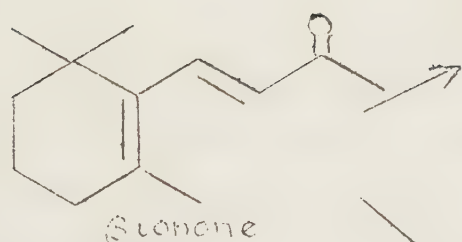
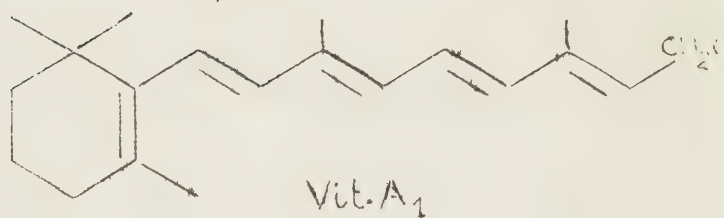
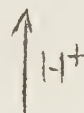
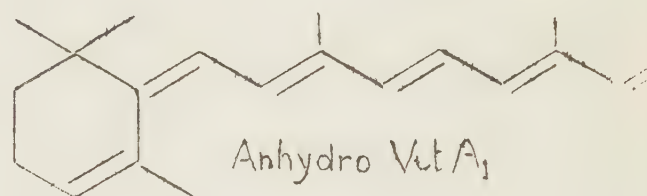
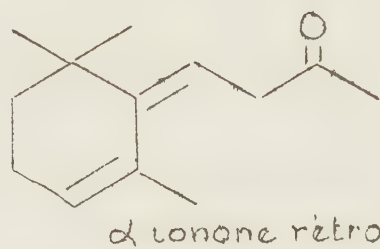
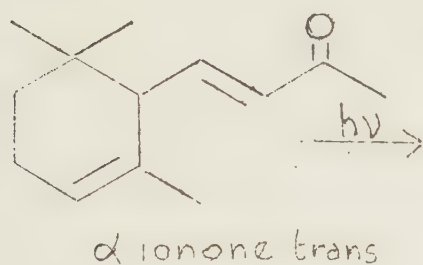
Nous avons pu établir que les produits de la série β ionone évoluaient, à partir de l'isomère cis, à travers deux mécanismes à six éléments, conduisant respectivement à des cycles oxygénés (lactone, oxyde) et à des isomères dont la structure de diène conjugué exocyclique et non cyclopropanique a été prouvée.

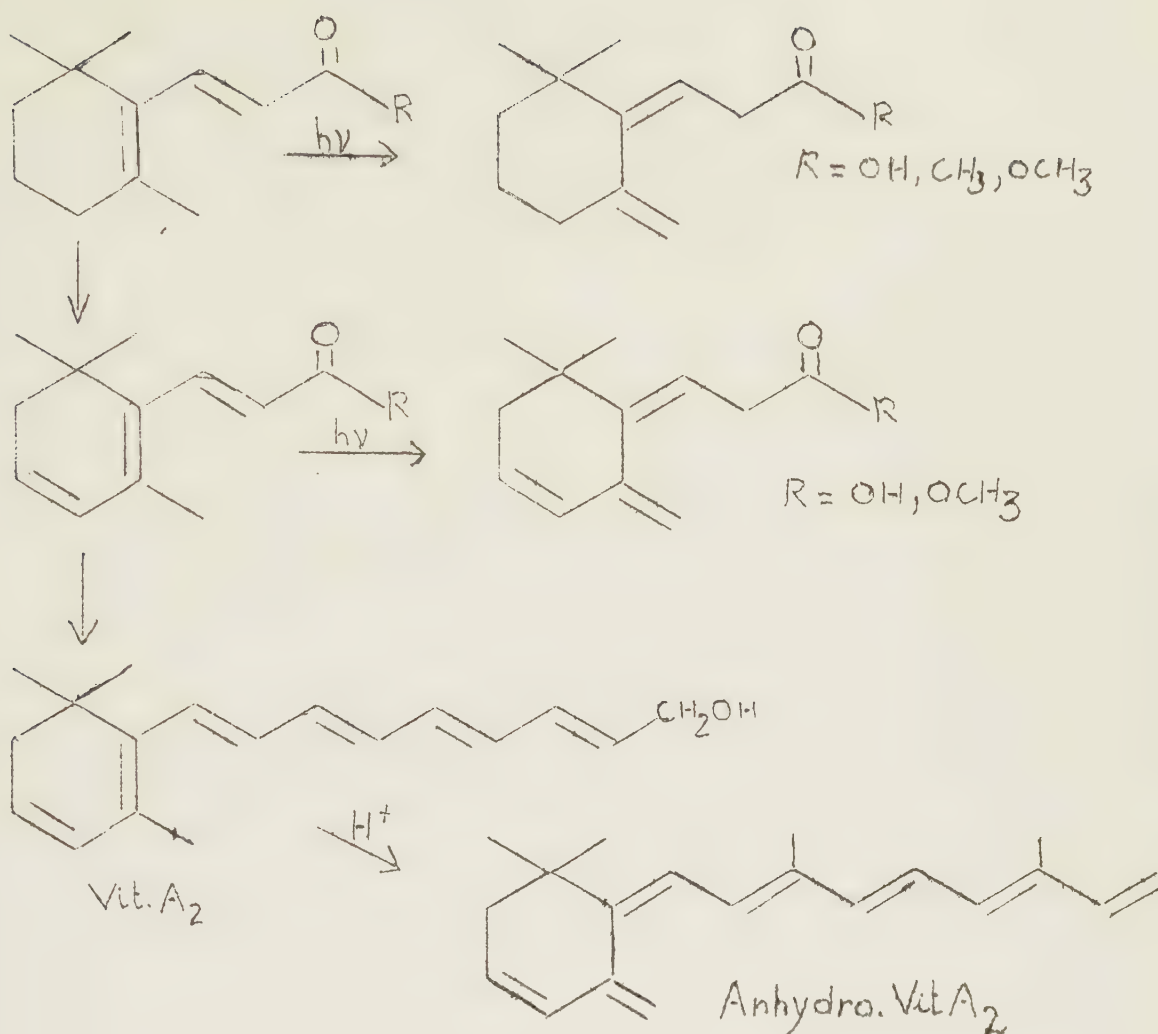
Le mécanisme de transformation des composés de la série dehydro β ionone est analogue à celui des produits de la série β ionone. L'introduction d'une double liaison supplémentaire au cycle de la β ionone n'apporte pas de modification au comportement photochimique.

L'extension de notre travail à l'hydroxy β ionone et à la ceto β ionone a soulevé le problème de la fixation d'oxygène sur les photoproduits. La structure des produits ayant fixé de l'oxygène va être élucidée au laboratoire.

Enfin l'étude des chaînes ouvertes (citrал, pseudo ionone) apporte la preuve de l'évolution photochimique particulièrement complexe de ces produits.

Sans vouloir décrire les différentes synthèses de la vitamine A (115) réalisées à partir de la β ionone nous rappellerons en terminant cet exposé, l'analogie des structures des photoproduits obtenus dans les séries de l' α ionone et de la déhydro β ionone avec celles des composés de déshydratation des vitamines A₁ et A₂





Dans cet essai de classement par analogies de structure on ne trouve pas de composés de la série vitaminique de structure analogue à celle de la cétone à diène conjugué exocyclique obtenue dans l'irradiation de la β ionone. Ceci peut permettre d'énoncer l'hypothèse d'une vitamine A réalisable à partir de cette cétone ?

Toutefois le travail présenté ici n'est que le commencement d'une étude qui doit être réalisée au laboratoire sur le comportement photochimique de la vitamine A. A priori particulièrement intéressant car les phénomènes de la vision sont directement (116) reliés au comportement du rétine.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Les chapitres II, III, IV, V, VI correspondent respectivement aux chapitres II, III, IV, V et VI précédents.

CHAPITRE I

TECHNIQUES UTILISEES

1°) Irradiations

Nous avons utilisé un appareil Hanovia LTD, la lampe est à vapeur de mercure (moyenne pression 700mm), sa puissance est de 400 watts (référence Hanovia 50/912).

Les solutions (1 g. de produit/100 cm³ de solvant) ont été placées, dans des ballons de quartz à 12 cm de la lampe, l'agitation des solutions a été réalisée par barbotage d'azote.

Rendement de la lampe pour 400 watts admis

Longueurs d'onde en m μ	Rendement en watts
235	0,48
238	0,92
240	0,36
246	2,12
248	2,72
254	0,32
258	0,44
260	0,56
264	3,92
265	0,92
270	0,68
275	2,2
280	1,04
289	0,44
292	2,96

297	5,68
302	10,88
313	1,48
334	17,20
366	0,24
391	4,56
405	0,96
406	8,4
436	0,24
492	11,04
546	13,68
691	0,32
1014	4,72

2°) Mesures physiques

Les irradiations ont été suivie par spectrophotométrie
I.R. sur Perkin Elmer 137 Infracord
U.V. sur Unicam S.P. 500

Les spectres des produits purs ont été pris
en I.R. sur Perkin Elmer 21 (optique Li F ou NaCl)
Perkin Elmer 221 à réseau
en U.V. sur Beckman modèle DK₁

Les spectres R.M.N. sur appareil Varian V 4311 emplo-
yant la fréquence de 56,4 Mc/s

Les chromatographies en phase vapeur ont été réalisées
sur Aerograph A 90 P

Aerograph Autoprep A 700

Les points de fusion ne sont pas corrigés et sont pris
au microscope à plaque chauffante de Kofler.

Sauf indications contraires les distillations ont été
faites en ballon de claisen.

Les déterminations microanalytiques ont été réalisées
au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. à l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Montpellier.

Les interprétations des spectres I.R. ont été faites avec l'aide du livre de BELLAMY "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules" - John WILEY and SONS, New York 1958.

CHAPITRE II

SERIE DE L' α IONONE

Nous avons utilisé de l' α ionone Serlabo.

U.V. λ_{max} . 228 m μ ϵ = 13500

I.R. 1675 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 980 cm⁻¹

Un seul pic en chromatographie en phase vapeur (Ucon Polar à 180°).

ACIDE α CYCLOCITRYLIDENE ACETIQUE (I) (69)

(Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 2' yl) 3 propène 2 oïque

- Préparation de la solution d'hypochlorite

Dissoudre 96 g de KOH dans 250 cc d'eau. A cette solution refroidie à -5° ajouter 54 g de chlore pour la neutraliser ; la température ne doit pas dépasser 0°. Ajouter 30 cc de potasse à 30% pour rendre fortement basique.

- Oxydation de l' α ionone

La solution d'hypochlorite est ajoutée goutte à goutte à une solution méthanolique d' α ionone (30 g d' α ionone dans 150 cc de méthanol) refroidie à -15° C dans un ballon à trois tubulures de un litre sous bonne agitation. La température ne doit pas dépasser -10°. Il y a précipitation de KCl. L'addition terminée, laisser 12 heures à température ambiante.

Evaporer la moitié du méthanol sous 80 mm. Reprendre à l'éther et à l'eau.

La phase éthérée est rejetée (elle contient 1 à 2 g d' α ionone qui n'a pas réagi). La solution aqueuse est acidifiée par HCl et extraite deux fois à l'éther. Laver les éthers à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther. Distiller. Rdt (78%) 23 g. d'acide I

$$\text{Eb}_{0,1} = 120-125^\circ$$

I.R. 1690 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 984 cm^{-1}

U.V. λ_{max} . 210 $\text{m}\mu$ $\epsilon = 10000$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 194

Calc. %	C 74,19	H 9,34
Tr.	72,95	9,01

L'analyse n'est pas correcte, résultat également observé par les auteurs (69).

Sel de S benzyl iso thiouronium : F=175-177°

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ PM 362

Calc. %	N 7,7
Tr.	7,62

IRRADIATION DE I DANS LE CHCl_3

Mettre 3 g d'acide I, 300 cc de CHCl_3 dans un ballon de quartz de 500 cc. L'irradiation dure 72 heures sous azote. La lampe est placée à 12 cm du ballon.

Séparation des acides I, II, III des lactones IV et V

Après avoir chassé CHCl_3 sous vide, le résidu est mis en solution dans l'éther de pétrole. Laver deux fois à la soude

2 N à 0° (rapidement). Laver la couche éthérée à l'eau glacée jusqu'à pH 7. Sécher sur SO_4Na_2 , chasser l'éther de pétrole. Le résidu (50 % du produit initial) 1 g 5 est un mélange de IV et V

I.R. 1780 cm^{-1} (IV) 1720 cm^{-1} (V)

La bande $\text{C}=\text{O}$ à 1780 cm^{-1} est deux fois plus intense que celle à 1720 cm^{-1} .

U.V. λ_{max} . $220\text{ m}\mu$ $\epsilon = 3000$

Les eaux sont reprises par HCl 20% et extraites à l'éther. Laver à l'eau la phase éthérée jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther.

Le résidu 1 g est un mélange de I, II, III.

I.R. 1715 cm^{-1} (large) 1640 cm^{-1} (faible)

U.V. λ_{max} $210\text{ m}\mu$, épaulement à 230, 240, 250 $\text{m}\mu$.

Séparation des lactones : chromatographie de IV et V

650 mg de (IV et V) sont mis sur 20 g d'alumine neutre Brockmann A=2 (123)

a) 150 cc hexane	100 mg
b) 100 cc hexane 30% E. pétrole	54 mg
c) 100 cc hexane 50% E. pétrole	22 mg
d) 150 cc éther de pétrole	23 mg
e) 150 cc E.P. 30% C_6H_6	60 mg
f) 150 cc E.P. 50% C_6H_6	40 mg
g) 100 cc C_6H_6	20 mg
h) 100 cc C_6H_6 30% Et_2O	20 mg
100 cc C_6H_6 50% Et_2O	35 mg
100 cc Et_2O	63 mg

Seules les fractions d et e sont pures. Elles ne contiennent que la γ lactone (IV) cristallisée F=62°-63°

(IV) I.R. 1780 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 910 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 194

Calc. % C 74,19 H 9,34

Tr. 74,03 9,29

Les autres fractions sont des mélanges mais les fractions f et g sont enrichies en V.

I.R. 1780 cm^{-1} (IV) , 1720 cm^{-1} (V) (les deux bandes sont égales en intensité)

U.V. λ_{max} 220 m μ ξ = 4500

Lactonisation du mélange II et III

400 mg du mélange d'acides sont mis en contact avec 1,6 cc d'acide formique pendant 2 heures à température ambiante. Reprendre à l'eau (10 à 20 cc). Extraire à l'éther de pétrole. Laver à la soude 2 N à froid (0°). La phase éthérée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 et chasser le solvant. On récupère 30 mg de (IV)

I.R. 1780 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 910 cm^{-1}

Régénérer la phase aqueuse par HCl 20%. Extraire à l'éther, laver à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 , chasser l'éther et remettre le résidu en présence de HCO_2H (1,5 cc) pendant une heure à 80°. Après les traitements décrits plus haut, récupérer 200 mg d'un mélange (IV et V) riche en V.

I.R. 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} (intense).

La phase aqueuse régénérée par HCl et extraite à la l'éther donne (I) qui n'est pas lactonisable, mélangé à des produits de polymérisation.

Purification de la δ lactone V

Les 200 mg de mélange (IV + V) sont mis sur colonne d'alumine neutre (6 g) A = 2 selon Brockmann (123)

a) 100 cc d'éther de pétrole	50 mg
b) 100 cc d'éther de pétrole 30% C_6H_6	37 mg
c) 100 cc C_6H_6	60 mg
d) 100 cc C_6H_6 - 20% Et_2O	20 mg

La fraction c contient la δ lactone V. Les autres fractions sont des mélanges de (IV) et (V)

(V) I.R. 1720 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1115 cm^{-1}
 U.V. λ_{max} 220 m μ ϵ = 8500

IRRADIATION DE I DANS L'ALCOOL

Pour l'irradiation de I dans l'alcool opérer suivant les mêmes conditions que celles décrites pour l'irradiation dans le chloroforme (3 g. de I, 300 cc d'alcool 95°, 72 heures d'irradiation).

Séparation de IV et VI de III

Après avoir chassé l'alcool sous vide, le résidu de l'irradiation est repris par l'éther de pétrole. Un lavage par la soude 2'N à 0° permet de séparer l'acide (III) de (IV) et (VI).

III (1,7 g)

I.R. 1715 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1280 cm^{-1}
 U.V. λ_{max} 232, 240, 250 m μ ϵ_{240} = 4500

Sel de S benzyl isothiouronium F = 142-145°

Analyse $C_{20}H_{30}N_2O_2S$ PM 362

Calc. % N 7,73

Tr. 7,91

Purification de VI

(Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 2' yl) 3 propène 3 carboxylate d'éthyle)

Le mélange de IV et VI constituant les parties neutres de l'irradiation est riche en VI, l'intensité de la bande C=O à 1730 cm^{-1} est deux fois celle de la bande C=O à 1780 cm^{-1} .

Purifier VI par chromatographie sur Al_2O_3 neutre, 650 mg de mélange pour 20 g d' Al_2O_3 . A=2 Brockmann (123)

a) 300 cc EP	200 mg
b) 200 cc EP 20% C_6H_6	50 mg
c) 200 cc EP 50 % C_6H_6	150 mg

Les fractions a et b contiennent l'ester VI débarrassé de IV

I.R. 1730 cm^{-1} , $1370-1380\text{ cm}^{-1}$, 1180 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 230, 240, 250 m μ $\epsilon_{240} = 7000$

La fraction c est un mélange de IV et VI (I.R. C=O à $1730-1780\text{ cm}^{-1}$ d'intensités égales)

Saponification de VI (partie neutre de l'irradiation)

A 250 mg d'ester (VI), ajouter 240 mg de potasse pure dans 2 cc d'eau. Ajouter quelques cc d'alcool 95° pour homogénéiser et porter à léger reflux pendant 2 heures. Chasser l'alcool et extraire les produits neutres à l'éther de pétrole (il n'y a pratiquement pas de résidu quand l'éther de pétrole est évaporé)

Isoler III de la phase aqueuse par extraction à l'éther après acidification par SO_4H_2 20 % glacé. Rdt 200 mg (80%)

I.R. 1715 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , $1370-1380\text{ cm}^{-1}$, 1280 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max.}}$ 232, 240, 250 m μ $\epsilon_{240} = 4500$

Lactonisation de III

(Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 2' yl) 3 propène 3 oïque)

A 400 mg d'acide III, ajouter 1,6 cc d'acide formique et abandonner à température ambiante pendant 3 heures. Un mélange de IV et VII 300 mg est obtenu après extraction à l'éther de pétrole et traitements usuels.

I.R. C=O à 1780 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} d'intensités égales

U.V. pas d'absorption.

Par passage sur colonne d'Alumine A=2 (9 g) 50 mg de IV pure sont sortis à l'éther de pétrole. I.R. 1780 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 910 cm^{-1} superposable au spectre I.R. de IV partie neutre de l'irradiation. Les fractions sorties au benzène (80 mg) sont enrichies en VII et n'absorbent pas en U.V.

SYNTHESE DE III

(Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 2' yl) 3 propène 3 oïque)

Préparation du β cyclocitral (73) VIII

Dans un ballon à fond plat de 1000 cc, verser 152 g de citral fraîchement distillé, dissous dans 100 cc d'éther anhydre. Ajouter pendant 10 minutes et en agitant 93 g d'aniline dissoute dans 150 cc d'éther anhydre. Laisser deux heures en contact, décantier l'eau formée, sécher sur SO_4Na_2 .

Verser cette solution en 45 minutes dans un ballon à trois tubulures de 2000 cc contenant 1000 cc de SO_4H_2 concentré RP et 50 cc de glace pilée le tout refroidi à -20° . Agiter énergiquement pendant l'addition en maintenant la température à -20° . L'addition terminée agiter encore pendant 45 minutes à -15° . Jeter sur 3000 cc de glace pilée. Laisser revenir à température ordinaire et entraîner à la vapeur. Extraire le distillat à l'éther. Par distillation $\text{Eb}_{20}=95-100^\circ$ on obtient 92 g (Rdt 60%) de produits carbonylés qui sont soigneusement redistillés à la colonne Podbielnach de 80 cm.

- a) $\text{Eb}_{20} = 82^\circ-85^\circ$
- b) $\text{Eb}_{20} = 95^\circ-90^\circ$
- c) $\text{Eb}_{20} = 90^\circ-100^\circ$
- d) $\text{Eb}_{20} = 100^\circ-105^\circ$
- e) $\text{Eb}_{20} = 105^\circ-120^\circ$

d et e sont joints et redistillés $\text{Eb}_{20} = 115^\circ$ $n_D^{22} = 1,495$

U.V. λ_{max} 250 m μ $\epsilon = 11000$. Ceci constitué le β cyclocitral qui a été utilisé.

I.R. 1675 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

Les fractions c et b sont jointes elles constituent l' α cyclocitral.

Réaction de Reformatsky sur le β cyclocitral (72)(VIII)

a) Traitement du zinc

Verser dans un bécber de la poudre grossière de zinc (Prolabo) et de l'acide sulfurique pur contenant 1 % de NO_3H concentré. Chauffer 15 minutes à 100° , décantier, laver à l'eau distillée puis à l'acétate d'éthyle, sécher, sous vide, à 100° .

b) Dans un ballon à trois tubulures rodées de 500 cc équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome munie d'une garde

au Cl_2Ca , introduire 13 g de zinc traité (0,2 mole) et le recouvrir par la quantité suffisante de solution constitué de 30,4 g de VIII (0,2 mole) et 33,4 g de bromoacétate d'éthyle (0,2 mole) dans 60 cc de benzène et 10 cc d'éther anhydre. Chauffer à l'aide d'une lampe à infra-rouges pour faire démarrer la réaction qui est maintenue assez vive par addition de la solution. L'addition terminée chauffer et agiter jusqu'à ce qu'il ne reste pratiquement plus de zinc (1 à 2 heures environ).

Refroidir alors à -10° et décomposer par 100 cc de SO_4H_2 à 20% glacé. Extraire à l'éther, laver au CO_3Na_2 , à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 , chasser l'éther. Distiller (IX) $\text{Eb}_{0,3}=120$

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ PM 240

Calc. %	C 69,96	H 10,07
Tr.	70,15	10,1

U.V. pas d'absorption

I.R. 3650 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} , 1160 cm^{-1}

Déshydratation de IX

(Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 1' yl) 3 ol 3 propane carboxylate d'éthyle).

Mettre dans un ballon de claisen 30 g d'alcool ester IX et 30 g de $\text{SO}_4\text{H K}$ pulvérisé. Chauffer 1 heure à 150° . Chasser l'eau sous 20 mm et distiller. $\text{Eb}_{0,3}=103-106$ Rdt 94% en VI et X.

I.R. 1720 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

Saponification de VI et X en III et XI

A 21,6 g de mélange précédent ajouter 19,6 g. de KOH dans 83 cm^3 d'eau. Homogénéiser par 25 cm^3 d'alcool 95 et porter à reflux 2 heures. Chasser l'alcool et extraire les produits

Neutres à l'éther. Régénérer la phase aqueuse par SO_4H_2 20% et extraire III et XI. Rdt 80% (16,5 g.)

I.R. 1715 cm^{-1} (correspondant à III), 1690 cm^{-1} (crochet correspondant à XI)

U.V. λ_{max} 232-245, 250 $\text{m}\mu$ (III) $\xi_{245}=3000$
 λ_{max} 280 $\text{m}\mu$ (XI)

XI $F=105^\circ$ est retiré du mélange par cristallisation dans l'alcool aqueux.

Le sel S benzyl isothiuronium de III F 142-145° est isolé après 2 recristallisations dans alcool/eau.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ PM 362

Calc. % N 7,73

Tr. 7,85

Il n'y a pas d'abaissement de son point de fusion quand il est mélangé au sel de S benzyl de l'acide III venant de l'irradiation de I $F=142-145^\circ$

Lactonisation de III - Préparation de IV de synthèse

15 g de mélange III + XI sont mis en présence de 60 cc d'acide formique pendant 2 heures à température ambiante. Reprendre à l'eau. Extraire à l'éther. Laver à la soude 2 N₂ froid, pour éliminer XI. Laver à l'eau glacée jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther.

IV (8 g) est recristallisée dans l'éther de pétrole

$F = 62-63$

I.R. 1780 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 910 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Analyse $C_{12}H_{18}O_2$ PM 194

Calc. % C 74,19 H 9,34

Tr. 74,09 9,31

Pas d'abaissement de point de fusion par mélange avec la γ lactone IV obtenue par irradiation de I.

IRRADIATION DE L' α IONONE TRANS (XII) DONNANT LA CIS α IONONE (XIII) ET LA RETRO α IONONE (XIV)

12 g d' α ionone ($\lambda_{\max} 228 m\mu \xi = 13500$) en solution dans 300 cm^3 d'alcool à 95° sont irradiés pendant 36 heures sous azote dans un ballon de quartz à 10 cm au dessus de la lampe.

Chasser l'alcool et distiller.

La tête de distillation est constitué de 3 g de cis ionone XIII (f_1) ($Eb_{10}=122-123$)

I.R. 1695 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1275 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\max} 235 m\mu \xi = 10500$

Sonicarbazone F=154-155 $\lambda_{\max} 266 m\mu \xi = 14000$

Analyse $C_{14}H_{23}ON_3$ PM 249

Calc. % N 16,85

Tr. 16,77

F₂ $Eb_{10}=125-127$ est un mélange de XII et XIV

I.R. 1675 cm^{-1} , 1725 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\max} 228 - 240 - 250 m\mu$

IRRADIATION DE LA CIS α IONONE XIII EN RETRO α IONONE XIV

3 g de cis α ionone en solution dans 75 cm³ d'alcool 95° sont irradiés pendant 15 heures sous azote dans le ballon de quartz placé à 10 cm de la lampe.

Chasser l'alcool et distiller en boules.

I.R. 1725 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹

U.V. $\lambda_{\max}$ 232, 241, 250 m μ ϵ_{241} =8000

2,4 dinitrophénylhydrazone F=59-61 (préparée dans la pyridine)

Analyse C₁₉H₂₄O₄N₄ PM 372

Calc. % N 15,05

Tr. 14,85

REDUCTION DE LA RETRO α IONONE - (TRIMETHYL 2'6'6' CYCLO HEXENE 2' YL)4 BUTENE 4 ONE 2 - (XIV)

2 g de XIV (0,010 mole) en solution dans l'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 250 mg (environ 0,006 mole) d'Al Li H₄ dans l'éther anhydre (117). Chauffer pendant 3 heures à reflux. Laisser reposer une nuit. Décomposer par quelques gouttes d'eau glacée. Extraire à l'éther. Laver la phase éthérée à l'eau. Sécher sur SO₄Na₂. Evaporer l'éther.

Distiller XV en boules (1,7 g.)

I.R. 3620 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1370 et 1350 cm⁻¹

U.V. $\lambda_{\max}$ 232-240-250 m μ ϵ_{240} =7700

ESSAI D'OXYDATION DU RETRO α IONOL XV

Le Mn O₂ actif a été préparé selon Attenburox (80). Une solution de 1 g de XV dans 100 cc d'éther anhydre en présence

de MnO_2 actif est agitée pendant 10 jours. Après filtration et évaporation de l'éther on retrouve XV inchangé.

I.R. 3620 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1370-1350\text{ cm}^{-1}$

PREPARATION DE XVI (TRIMETHYL 2'6'6' CYCLOHEXENE 2' YL) 3

PROPENE 2 CARBOXYLATE DE METHYLE

Dans un ballon à 3 tubulures ajouter sous agitation et à 0° une solution étherée de diazométhane, (obtenue par décomposition de 7 g de N nitrosométhylurée par 25 cc de potasse à 40% (118)), à 5 g d'acide I dissous dans 50 cc d'éther lavé (sans alcool).

Quand l'addition est terminée, laisser agiter encore une heure. Laver à la soude 2 N à froid pour éliminer les traces d'acide qui n'aurait pas réagi.

La phase étherée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . L'éther est chassé.

XVI $\text{Eb}_{0,1}=105-110^\circ$

I.R. 1725 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 218\text{ m}\mu$ $\epsilon = 12000$

IRRADIATION DE XVI

1 g de XVI a été irradié dans 100 cm^3 d'alcool éthylique pendant 24 heures dans les mêmes conditions que celles indiquées pour l'acide I.

L'alcool évaporé on a XVII (800 mg) après distillation en boules.

I.R. 1730 cm^{-1} , 1150 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 230, 240, 250\text{ m}\mu$ $\epsilon_{240}=7100$

SAPONIFICATION DE XVII

(Voir saponification de VI) 800 mg de XVII, 610 mg de KOH ; on obtient III (750 mg) I.R. , U.V. identiques aux spectres déjà obtenus

I.R. 1715 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , $1370-1380\text{ cm}^{-1}$, 1280 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 232, 240, 250 m μ $\epsilon_{240}=4300$

ACTION DU METHYL LITHIUM SUR III (de synthèse)

a) Préparation du méthyl lithium (119)

Dans un ballon parfaitement sec à 4 tubulures de 500 cc (ampoule à brome, agitation, réfrigérant, circulation d'azote) disposer 3,82 g de Li, réduit auparavant en lames minces par martelage sur une plaque de métal. Recouvrir le Li par la quantité juste suffisante de solution éthérée de ICH_3 (38,2 g de ICH_3 dans 250 cc d'éther anhydre). Chauffer avec une lampe de 75 watts pour amorcer la réaction qui doit ensuite se maintenir par la seule addition du réactif. Pour que le Li disparaisse complètement rajouter un peu de ICH_3

b) Réaction avec III

Cette solution de CH_3Li est ajoutée à 22,5 g de III en solution dans 200 cc d'éther anhydre (ballon à 4 tubulures - agitation - réfrigérant - ampoule à brome - circulation d'azote) sous forte agitation et en atmosphère d'azote. Maintenir ensuite un reflux de 2 heures.

Refroidir à -10° et décomposer l'excès de réactif à l'eau glacée. Extraire à l'éther qui est lavé ensuite à l'eau jusqu'à neutralité. Après distillation on obtient 9 g de cétone retro (XIV) Rdt 40 %

$\text{Eb}_5 = 115^\circ$

I.R. 1725 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1360-1370\text{ cm}^{-1}$, 1160 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 232-240-250\text{ m}\mu$ $\epsilon_{240}=7500$

2,4-Dinitrophényl hydrazone F=60-61 (préparée dans la pyridine)

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ PM 372

Calc. % N 15,05

Tr. 15,09

CHAPITRE III

SERIE DE LA β IONONE

Nous avons utilisé de la β ionone S8rlabo

U.V. $\lambda_{\max}$ 296 m μ ϵ = 10000

I.R. 1675 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 980 cm⁻¹

Un seul pic à la chromatographie en phase vapeur sur colonne Ucon Polar à 180°.

OXYDATION DE LA β IONONE. PREPARATION DE L'ACIDE β CYCLO CITRYLIDENE
ACETIQUE I (69) (Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 1' yl)3 propène 2
oïque.

Préparation de la solution d'hypochlorite de sodium

Dissoudre 65,4 g de NaOH dans 165 cc d'eau et introduire 33 g de Cl₂ à cette solution refroidie à -5°. Ne pas laisser monter la température au-dessus de 0°.

Oxydation de la β ionone

Sous forte agitation ajouter en 40 minutes la solution d'hypochlorite ainsi préparée à 24 g de β ionone en solution dans 165 cc de méthanol. Laisser reposer 2 heures à température ordinaire. Evaporer 50 % du méthanol sous vide à 40°. Acidifier par de l'acide chlorhydrique et extraire à l'éther.

Par un lavage à la soude 2N séparer les parties neutres (3 à 4 g de β ionone inchangée). Régénérer l'acide de son sel de sodium. Extraire à l'éther. Laver à l'eau (pH 7) Sécher sur

SO_4Na_2 . Chasser l'éther. Purifier I (18 g) , par recristallisation dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ $F=105^\circ$

I.R. 1690 cm^{-1} , $1615\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, 1410 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 220 $\text{m}\mu$, 280 $\text{m}\mu$ $\epsilon = 9200$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 194

Calc. %	C 74,19	H 9,34
Tr.	74,11	9,34

Irradiation de I dans l'hexane

3 g de I en solution dans 300 cc d'hexane ont été irradiés sous azote pendant 72 heures. L'appareillage utilisé est le même que celui qui a servi en série α ionone et la lampe maintenue à 12 cm du ballon de quartz.

Séparation de la δ lactone IV de l'acide III

(gem diméthyl 6' méthylène 2' cyclohexyl)3 propène 3 oïque

Après avoir chassé l'hexane sous vide, passer en solution étherée et laver deux fois à la soude 2 N à 0° . Laver à l'eau glacée la couche étherée jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 et chasser l'éther.

Le résidu (800 mg) est constitué de IV

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 194

Calc. %	C 74,19	H 9,34
Tr.	74,22	9,25

Microhydrogénation dans l'acide acétique : 1 double liaison.

I.R. 1730 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 910 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Reprendre la phase aqueuse par HCl 20% et extraire à l'éther. Distiller en boules 1 g de III F=35-40°

I.R. 1710 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 900 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 214\text{ m}\mu$ $\epsilon = 6200$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 194

Calc. %	C 74,19	H 9,34	O 16,47
Tr.	73,41	9,25	16,91

Sel de S Benzyl iso thiouronium F=162-164°

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ PM 362

Calc. %	N 7,72
Tr.	7,63

DOSAGE DE LA DOUBLE LIAISON DE IV PAR L'ACIDE MONO PERPHTALIQUE

a) Préparation de l'acide monoperphtalique (Organic Synthèse Vol. 20 p. 61)

Dans un ballon de 1 litre à 3 tubulures muni d'un agitateur rapide mettre 275 g. de NaOH 15 %, 115 g d'eau oxygénée à 30%. Les deux solutions refroidies au préalable à -10° sont mélangées en une seule fois en maintenant la température à -10°. Ajouter ensuite rapidement 75 g. d'anhydride phtalique pulvérisé en agitant vigoureusement.

Dès que l'anhydride est dissous ajouter 250 cc. de SO_4H_2 20% refroidis à -10°.

La solution est passée sur filtre en acier frité n° 20 et extraite une fois avec 500 cc d'éther lavé à SO_4H_2 , puis 3 fois avec 250 cc du même solvant. Les éthers sont réunis et agités 3 fois avec 150 cc. de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ à 40 % puis séchés sur

50 g. de SO_4Na_2 pendant 24 heures dans un réfrigérateur. Le taux de peracide est déterminé par dosage iodométrique.

Rendement 60 à 65 g. de peracide.

b) Dosage de la double liaison de IV par l'acide perphthalique

A 150 mg de IV ajouter 5 cc d'acide perphthalique à 0,061 g./cc. Laisser 2 jours à température ordinaire. Prendre 1/10 cc de cette solution et le verser dans 2 cc de IK 20%. Doser l'iode libéré par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/100

Quantité d'oxygène absorbée 150 mg

Quantité théorique pour une double liaison 140 mg.

Le dosage effectué au bout de 8 jours donne le même résultat.

LACTONISATION DE III en IV et V

800 mg d'acide III sont mis en présence de 3,55 cc de HCO_2H pendant 24 heures à température ambiante. Les traitements ultérieurs sont identiques à ceux décrits en série α ionone.

On retire 600 mg de lactones (IV et V)

I.R. 1780 cm^{-1} (V), 1730 cm^{-1} (IV)

Purification de la α -lactone IV

Les 600 mg du mélange sont mis sur colonne d'alumine A=2 Brockmann (123)

EP	}		440 mg. de mélange IV + V
EP 30 % C_6H_6			
EP 50 % C_6H_6			
C_6H_6		35 mg de IV	
Ether		env. 100 mg de pro-	
		duits de couleur	
		foncée non identi-	
		fiables	

Le spectre I.R. de (IV) provenant de la lactonisation de III est rigoureusement superposable à celui de (IV) partie neutre de l'irradiation.

Purification de la γ lactone V

A 500 mg de mélange IV et V précédé d'ajouter 15 cc de NaOH 2N et homogénéiser par de l'alcool éthylique 95°. Borter 2 à 3 minutes à 60° au bain marie. Chasser l'alcool sous vide de 1 mm de mercure pendant une minute sans chauffer. Extraire à l'éther. Le résidu obtenu après évaporation de l'éther est enrichie en γ lactone V.

I.R. 1780 cm^{-1} (intense) 1730 cm^{-1} (faible).

Mettre ces 100 mg sur une colonne de 3 g d'alumine $\Delta=3$. Par élution à l'éther de pétrole 40 mg de V sont séparés. Le spectre I.R. est superposable à celui obtenu pour la γ lactone isolée en série α ionone.

I.R. 1780 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 910 cm^{-1}

IRRADIATION DE I DANS L'ALCOOL ET LE CHCl_3

2 g. de I dans 200 cc de CHCl_3 ou de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont irradiés pendant 48 heures dans les conditions déjà décrites.

Après avoir chassé le solvant, séparer les parties neutres et acides de la façon habituelle.

La partie neutre, 800 mg I.R. 1760 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} est formée d'un mélange de IV et V qu'on sépare de la façon décrite plus haut.

La partie acide 1,2 g est distillée en boules elle est constituée de III.

I.R. superposable aux spectres I.R. déjà réalisés de III.

U.V. $\lambda_{\max}$ 214 m μ ξ = 6000

Sel de S Benzyl isothiouronium F 162-164

Analyse $C_{20}H_{30}N_2O_2S$ PM 362

Calc. % N 7,72

Tr. 7,61

IRRADIATION DE Ia, (Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 1 yl) 3 propène 2
carboxylate de méthyle.

Préparation de Ia

Dans un ballon à 3 tubulures de 250 cc ajouter goutte à goutte à 0° et en agitant une solution étherée de diazométhane (obtenue (118) par décomposition de 7 g. de N Nitroso méthylurée par la potasse à 40%) à une solution de 5 g. de I dans 100 cc. d'éther anhydre.

Laver à la soude 2N à froid pour éliminer l'acide qui n'aurait pas réagit, puis à l'eau jusqu'à neutralité, sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther. Rendement 95 % en ester Ia. $E_{b_{0,2}} = 95-100$.

I.R. 1715 cm^{-1} , $1630-1610\text{ cm}^{-1}$, 1160 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\max}$ 282 m μ ξ = 11200

Irradiation de Ia donnant IIIa

Dans les mêmes appareillage et conditions que pour l'acide I irradier 2 g de Ia dans 200 cc d'alcool pendant 48 heures.

Chasser l'alcool. Reprendre à l'éther. Sécher sur SO_4Na_2 . Evaporer l'éther et distiller.

$Eb_{0,2} = 90-95^{\circ}$

I.R. 1735 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max.}} 215\text{ m}\mu$, $\xi = 4550$

Saponification de IIIa donnant III

Saponifier 1 g de IIIa par 950 mg de potasse dans 5 cc. d'eau. Homogénéiser par de l'alcool éthylique. Chauffer 2 heures à reflux. Après les traitements usuels décrits dans le chapitre précédent isoler 900 mg de III

III

I.R. 1710 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 900 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max.}} 214\text{ m}\mu$ $\xi = 6000$

Sel de S Benzyl isothiouronium F 163-165

Analyse $C_{20}H_{30}N_2O_2S$ PM 362

Calc. % N 7,72

Tr. 7,6

IRRADIATION DE LA β IONONE VIII DONNANT IX ET X

Mettre 12 g de β ionone VIII dans 300 cc d'alcool. L'irradiation dure 48 heures dans les conditions expérimentales précédentes.

Chasser le solvant et distiller sous 0,5 mm.

F₁ (2g) $Eb_{0,5\text{mm}} = 70-90^{\circ}$ contient de l'oxyde X

I.R. voir planche

U.V. $\lambda_{\text{max}} 286\text{ m}\mu$

f_2 (3g) Eb_{0,5} 90-100 contient un mélange IX + VIII

I.R. 1720 cm⁻¹, 1675 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 895 cm⁻¹

f_3 (5g) Eb_{0,5} 100-120 contient VIII

I.R. 1675 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 980 cm⁻¹

La fraction 2 est irradiée à nouveau (3 g/200 cc d'alcool) pendant 48 heures. Distiller IX Eb_{1mm}=94-97°

IX I.R. 3075-1720 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 895 cm⁻¹ (voir planche)

U.V. $\lambda_{\max}$. 214 m μ ϵ = 5000

$\lambda_{\max}$. 284 m μ ϵ = 1550

Semi carbazone F=171-172°

Analyse C₁₄H₂₃ON₃ PM 249

Calc. % N 16,85

Tr. 17,03

PREPARATION DE IX (GEM DIMETHYL 6' METHYLENE 2' CYCLOHEXYL)

4 BUTENE 4 ONE 2 PAR ACTION DE CH₃Li SUR III

Dans un ballon, à 4 tubulures de 250 cc. (ampoule à brome, agitation, réfrigérant, circulation d'azote) très sec disposer 300 mg de Li réduit en lames minces par martelage sur une plaque de métal. Recouvrir le Li par la quantité juste suffisante de la solution de ICH₃ (3 g dans 25 cc. d'éther anhydre). Chauffer avec une lampe de 75 watts pour amorcer la réaction qui se maintient par la seule addition du réactif. Quand le Li a disparu (rajouter un peu de ICH₃ en solution étherée si nécessaire). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à 1,5 g de III en solution dans 20 cc d'éther anhydre (ballon de 250 cc.

à 4 tubulures rodées - agitation - réfrigérant - circulation d'azote) sous forte agitation et atmosphère d'azote. Maintenir ensuite un reflux de 2 heures. Refroidir à -10° et détruire l'excès de réactif par quelques gouttes d'eau glacée. Extraire à l'éther, laver la phase étherée à l'eau. Sécher sur SO_4Na_2 . Après distillation on a 800 mg de IX (Rdt 55 %).

I.R. 3075 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} ,
 895 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max.}}$ 215 m μ $\xi = 4800$, $\lambda_{\text{max.}}$ 284 m μ $\xi = 1530$

Semi carbazone F = $171-173^{\circ}$

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ PM 249

Calc. % N 16,85

Tr. 16,69

Point de fusion mélangé à la semi carbazone de IX provenant de VIII irradiée F = $171-173$ pas d'abaissement.

ACIDE VINYL ACETIQUE XI (92)

Dans un ballon à 2 tubulures de 250 cc. (réfrigérant, agitateur) mettre 40,2 g de cyanure d'allyle et 60 cc de HCl concentré. Chauffer doucement en agitant de temps en temps. La réaction devient violente. Arrêter aussitôt le chauffage et refroidir au bain d'eau si nécessaire. Le ClNH_4 cristallise. Extraire à l'éther. Laver à l'eau.

XI Eb₁₄ = 68° Distillation à la colonne à bande tournante de
HAAGE

I.R. 1710 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 990 cm^{-1} ,
 925 cm^{-1}

ACIDE DIMETHYL 2-2 CYCLOPROPANE CARBOXYLIQUE XII (93)

Préparation du méthyl malonate d'éthyle (120)

Dans un ballon de 1 litre à 3 tubulures (agitateur, réfrigérant, ampoule à brome) contenant 500 cc d'alcool absolu, ajouter par petits morceaux 23 g de Na (1 mole). Une fois le Na dissous ajouter 160 g (1 mole) de malonate d'éthyle fraîchement distillé.

Ajouter en 4 heures 100 g de CH_3Br (1,05 mole). La solution devient orangé-clair faiblement alcaline. Porter à reflux pendant 30 minutes. Neutraliser par AcOH glacial après refroidissement et filtrer le BrNa.

Chasser l'alcool en majeure partie. Extraire à l'éther. Agiter la phase étherée pendant une minute avec une solution froide de 5 g de NaOH en pastilles dans 15 cc d'eau. Reprendre à l'éther décanter. Laver avec SO_4H_2 20 %, puis à l'eau, jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser le solvant. Distiller $\text{Eb}_{16}=96$. Rdt 140 g. (80 %)

Préparation du diméthyl malonate d'éthyle (121)

Le méthyl malonate d'éthyle 87,5 g (0,5 mole) est ajouté goutte à goutte au butylate tertiaire de sodium 48 g. (0,5 mole) obtenu par action du sodium 14 g. (0,5 mole) sur l'alcool butylique tertiaire en excès (400 cc.) Le butylate tertiaire de sodium peu soluble dans l'alcool butylique tertiaire disparaît après addition du méthyl malonate d'éthyle.

A la solution ainsi obtenue ajouter ICH_3 71 g. (0,5mole) et chauffer le mélange réactionnel pendant quelques heures. Opérer ensuite comme pour le malonate monosubstitué. $\text{Eb}_1=95^\circ$ Rdt 65 g - (70 %).

Analyse $C_9H_{16}O_4$

Calc. %	C 57,44	H 8,56
Tr.	57,47	8,50

Réduction du diméthyl malonate d'éthyle en diméthyl

2,2 propanediol 1-3

19 g de diméthyl malonate d'éthyle (1/10 mole) en solution dans 100 cc d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 2,1 g d' $AlLiH_4$ dans 50 cc d'éther.

Chauffer 2 heures. Décomposer à l'eau glacée. Extraire à l'éther. Chasser le solvant. Rendement 10 g. (98%)

Ditosylate du diméthyl 2,2 propane diol 1-3

A une solution contenant 57,5 g (0,3 mole) de chlorure de paratoluène sulfonyl dans 100 cc de pyridine refroidie à 0°, ajouter, les 10 g de diméthyl 2,2 propane diol 1,3 précédents en solution dans 20 cc de pyridine, pendant une heure à 0°.

Laisser 12 heures à température ordinaire. Verser le mélange dans 300 cc d'eau et de glace pilée. Le solide est filtré, lavé à l'eau, à H_2SO_4 10%, à CO_3Na_2 dilué et enfin à l'eau. Rdt 40 g (95%) F=121-123°

Préparation du diméthyl 2,2 cyano cyclopropane

Un mélange de 40 g. de ditosylate, de 20 g de CNK dans 200 cc de glycol éthylénique est chauffé en cloison. Le produit devient noir quand la température atteint 70-90°. Un mélange de 2 liquides est distillé jusqu'à 198° température à laquelle on arrête la distillation.

Extraire ce mélange au pentane. On obtient 4,5 g (45%) de diméthyl 2,2 cyanocyclopropane.

Eb = 154-155°

I.R. 2240 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1130 cm^{-1}
860 cm^{-1}

Saponification du diméthyl 2,2 cyano cyclopropane en
diméthyl 2,2 cyclopropane carboxylique XII

Les 4,5 g de nitrile sont hydrolysés en les faisant refluer pendant 6 heures sur potasse aqueuse (3 g de KOH dans 30 cc d'eau). Régénérer l'acide de la phase potassique avec SO_4H_2 5% (pH 5) et extraire à l'éther.

Eb₅ = 83-84 Rdt 2,2 g (30-35 %)

I.R. 1695 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1360-1380 cm^{-1} , 1270 cm^{-1}
1220 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 850 cm^{-1}

PREPARATION DE XIV (Triméthyl 2'6'6' cyclohexyl)3 propanoïque

a) Hydrogénation de XV

XV a été obtenu par réaction haloforme sur l'ionone (69) (chapitre II).

200 mg de XV, dans 25 cc d'acide acétique glacial et 100 mg de PtO_2 Adams, sont hydrogénés sous pression atmosphérique. La quantité théorique d'hydrogène nécessaire (50 cc) à la saturation des doubles liaisons est absorbée après 5 heures d'agitation.

Passer en solution étherée. Laver à l'eau. A la soude 2N., régénérer l'acide par HCl 10 %.

I.R. 1720 cm^{-1} , 1365-1375 cm^{-1} , 1280 cm^{-1}
U.V. Pas d'absorption

Sel de S Benzyl isothiouronium F 163-165°

Analyse $C_{20}H_{32}N_2O_2S$ PM 364

Calc. % N 7,70

Tr. 7,62

b) Hydrogénation de III

Sur 200 mg d'acide III opérer comme précédemment

I.R. 1720 cm^{-1} , $1365-1375\text{ cm}^{-1}$, 1280 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Sel de S Benzyl isothiouronium F 165°

Analyse $C_{20}H_{32}N_2O_2S$ PM 364

Calc. N % 7,7

Tr. 7,65

Point de fusion du mélange de ces deux sels de S benzyl a) et b)
F $163-165^\circ$ pas d'abaissement.

Point de fusion du mélange avec le Sel de S Benzyl de III
F 150 165° (abaissement de 15°).

ESSAI DE PREPARATION DE XVI

La γ lactone V provient de la lactonisation de l'acide III de synthèse (chapitre précédent).

Hydrogénation de V en XIII

7 g de V, (F $62-63^\circ$), 100 cc d'acide acétique, 1 g de PtO_2 Adams; après 3 heures d'agitation à température ordinaire la quantité théorique d'hydrogène est absorbée (820 cm^3).

Passer en solution étherée. Laver à l'eau. Au CO_3HNa puis à l'eau jusqu'à neutralité.

XIII cristallise F 52-55°

Point de fusion du mélange V + XIII = 30 40°

Essai de préparation de XVI à partir de XIII (97)

6 g de XIII dans 15 cc de benzène anhydre sont mis à refluer avec 15 cc de chlorure de thionyle pendant 3 heures. Après refroidissement verser dans 60 cc d'alcool chlorhydrique. Laisser reposer une nuit. Chasser les solvants sous vide. On ne distille pas de chloroester, qui est versé dans une solution d'amylique tertiaire de sodium dans le benzène (1 g de Na dans 30 cc d'alcool amylique tertiaire. Chauffer jusqu'à disparition du Na, puis chasser l'alcool amylique tertiaire sous vide et reprendre l'amylique tertiaire de Na par 30 cc de benzène). Chauffer à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement ajouter un peu d'eau et extraire à l'éther.

Le produit coloré obtenu après distillation (1g) donne plusieurs pics en chromatographie en phase vapeur (colonne à 200°)

PREPARATION DU β IONOL XVII (Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 1' yl)

4 butène 3 ol 2

Une solution de 5 g de β ionone VIII dans 100 cc d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à 400 mg d' AlLiH_4 (117) dans 30 cm³ d'éther anhydre, dans un ballon (réfrigérant, ampoule à brome) à fond plat à agitation magnétique.

L'addition terminée laisser agiter 1 heure. Décomposer à l'eau glacée en refroidissant énergiquement.

Extraire à l'éther, sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther et distiller. XVII Eb_{0,2} = 92-95°.

I.R. OH 3630 cm⁻¹ CH=CH trans 970 cm⁻¹

U.V. λ max. 237 m μ $\epsilon \approx 6000$

Microhydrogénation = 1,91 doubles liaisons

IRRADIATION DU β IONOL XVII

L'appareillage U.V. utilisé est identique à celui utilisé dans les précédentes irradiations. Le refroidissement de la solution irradiée par un courant d'alcool froid passant dans un serpentin qui trempe dans la solution. Un barbotage rapide de N_2 assure l'homogénéisation de la température. Les irradiations ont été effectuées à 10° , 35° , 68° suivant que l'alcool réfrigérant est à $(-30^\circ, -5^\circ, 20^\circ)$. Les solutions d'hexane ou d'alcool utilisées sont à 1/1000 (100 mg./100 cc).

Chasser le solvant sous vide sans chauffer. Les spectres I.R. sont identiques après 1 heure d'irradiation quelle que soit la température et le solvant utilisé.

XVIII I.R. 3630 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 895 cm^{-1}
 U.V. λ_{max} 219 m μ $\epsilon = 5000$

Microhydrogénation : 1,87 doubles liaisons.

OXYDATION DE XVIII (Gem dinéthyl 6' méthylène 2' cyclohexyl) 4 butène 4 ol 2

Préparation du complexe CrO_3 /Pyridine (104)

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un réfrigérant et d'une bonne agitation, ajouter par petites fractions en refroidissant à -5° et avec précautions 2 g de CrO_3 à 50 cc de pyridine anhydre. Ne pas faire l'addition inverse car le mélange risque de prendre feu, ne pas laisser du CrO_3 sur la paroi du ballon car on court le même risque mais déposer CrO_3 à la spatule dans la pyridine.

Oxydation

Ajouter goutte à goutte 1 g de III dissous dans 50 cc de pyridine au complexe ainsi préparé. Laisser agiter pendant 12 heures. Reprendre à l'eau. Extraire à l'éther. Laver la solu-

tion étherée à l'eau, à HCl 20 %, puis à l'eau. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser l'éther.

(IX) distiller en boules Rdt 600 mg (60%)

I.R. 3080 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

Semicarbazone F $171-172^\circ$

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ PM 249

Calc. % N 16,85

Tr. 16,18

Pas d'abaissement de point de fusion par mélange avec la semicarbazone de IX d'irradiation de la β ionone.

REDUCTION DE I EN XIX (Triméthyl 2'6'6' cyclohexène 1 yl) 3 propène 2 ol

1 g de I, 150 mg d' AlLiH_4 . Opérer comme pour la préparation de XVI décrite plus haut.

XIX I.R. 3650 cm^{-1} , 970 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 237 m μ $\epsilon = 6200$

IRRADIATION DE XIX donnant XX (gem diméthyl 6' méthylène 2' cyclohexyl) 3 propène 3 ol

Même appareillage et conditions que pour XVII

XX I.R. 3650 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 219 m μ $\epsilon = 5100$

REDUCTION DE II EN XX

1 g de III, 150 mg AlLiH_4 . Opérer comme pour la préparation de XVII.

XX I.R. 3650 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 219 m μ $\epsilon = 5000$

PREPARATION DE XXI - ETHYLENE CETAL DE LA β IONONE

Dans un ballon de 250 cc surmonté d'un décanteur d'eau et d'un réfrigérant, chauffer pendant 48 heures un mélange de 10 g de β ionone VIII, 5 g d'éthylène glycol, quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique, dans 100 cc de benzène. Verser dans de l'eau (500 cc) contenant 10 cc d'ammoniaque. Décanter. Laver à l'eau. Sécher sur SO_4Na_2 . Chasser le benzène sous vide.

Distiller $\text{Eb}_{0,1}=115$

I.R. 1370 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

IRRADIATION DE XXI

Sur 200 mg de XXI, opérer de la même façon que celle décrite pour l'irradiation de XVII.

XXII I.R. 3080 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 900 cm^{-1}

HYDROLYSE DE XXII

200 mg de XXII sont mis en présence de 20 cc de HCl 10 %. Homogénéiser avec CH_3OH et agiter pendant 30 minutes. Reprendre par 200 cc d'eau et extraire à l'éther. Distiller en boules. IX (100 mg)

I.R. 1720 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

Semicarbazone F 171-172

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ PM 249

Calc. % N 16, 85

Tr. 16, 39

Pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec la semicarbazone de IX venant de l'irradiation de la β ionone VIII.

CHAPITRE IV

SERIE DEHYDRO β IONONE

PREPARATION DE I (Triméthyl 2'6'6' cyclohexadiène 1'3'yl) 4 propène 2 carboxylate de méthyle

A 5 g d'ester méthylique de l'acide β cyclocitrylidène acétique (v. chapitre précédent) en solution dans 75 cc. de CCl_4 dans un ballon à fond plat à agitation magnétique équipé d'un réfrigérant ajouter 7,5 g de N Bromosuccinimide finement pulvérisé. Chauffer doucement pour faire dénarrer la réaction. Quand celle-ci (exothermique) est terminée le succinimide surnage. Refroidir rapidement à 30° et ajouter 30 cc d'éther de pétrole anhydre pour compléter la précipitation du succinimide. Essorer sur verre fritté (n° 3) directement dans 50 cc de diéthylniline. Laver le précipité avec 2 fois 10 cc d'éther de pétrole.

Chasser les solvants sous vide et chauffer le résidu à 90° pendant 2 heures. Après refroidissement le bromhydrate de diéthylniline précipite. Essorer sur verre fritté et chauffer pendant une heure à reflux de la pyridine (50 cc) qui a été ajoutée pour éliminer les composés polybromés.

Après refroidissement reprendre à l'eau et extraire à l'éther. Laver à HCl 10 % jusqu'à pH 3. Laver à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher la phase éthérée sur SO_4Na_2 . Evaporer le solvant.

Distiller $\text{Eb}_{0,01}=90-95^\circ$

U.V. $\lambda_{\max}$. 220 m μ ξ = 8500

$\lambda_{\max}$. 330 m μ ξ = 9000

I.R. 1720 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹, 980 cm⁻¹

Microhydrogénation : 2,88 doubles liaisons.

Un seul pic en chromatographie en phase vapeur colonne Ucon Polar à 245°.

IRRADIATION DE I DANS L'ALCOOL OU L'HEXANE

1,5 g. de I dans 150 cc d'alcool ou d'hexane est irradié pendant 10 heures dans les conditions déjà indiquées. Chasser le solvant sous vide.

Distiller (II + III) Eb_{0,01} = 80-85°

I.R. 3100 cm⁻¹, 1745 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹ (inflexion), 1160 cm⁻¹, 885 cm⁻¹

U.V. $\lambda_{\max}$ 220 m μ (ξ = 9000), 235 m μ (ξ = 7500), 270 m μ (ξ = 3200)

Deux pics en chromatographie en phase gazeuse sur Ucon Polar 245°, l'un correspondant à III (C=O = 1745^{cm⁻¹} intense) 4 fois plus important que l'autre. (pesée des surfaces correspondantes du chromatogramme).

REDUCTION DU MÉLANGE II + III (résultant de l'irradiation de I)

500 mg d'ester en solution dans 30 cc d'éther anhydre sont ajoutés à 150 mg d'AlLiH₄ (117) dans 20 cc d'éther anhydre. Après les traitements usuels on isole le mélange d'alcools correspondants à II et à III.

I.R. OH 3620 cm⁻¹, 3095 cm⁻¹, 890 cm⁻¹

U.V. $\lambda_{\max}$ 220, 235, 270 m μ

PREPARATION DE IV (Triméthyl 2'6'6' cyclohexadiène 1'3' yl)4

butène 3 oïque

A partir de 5 g d'acide β cyclocitrylidène acétique et de 7,5 g de N bromo succinimide, opérer de la façon décrite pour l'ester I.

Le produit brut obtenu (4,5 g) n'a pas été distillé, mais a été mis sur colonne de charbon végétal (25 g). Eluer à l'éther (2 g de IV)

I.R. 1690 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 215 m μ , 325 m μ $\xi = 7100$

IRRADIATION DE IV

1 g de IV/100 cc d'hexane/ 8 heures d'irradiation dans les conditions habituelles.

Chasser le solvant. Reprendre le résidu à l'éther et séparer la partie neutre de la partie acide par la soude 2N à froid.

- La partie neutre VIII (250 mg) (aspect jaune sale)

I.R. 1745 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1060 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

- La partie acide V + VI (650 mg)

I.R. 1700 cm^{-1} (large) 1400 cm^{-1} , $1385-1365\text{ cm}^{-1}$, 1280 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 220-235, 270 m μ

PURIFICATION DE LA δ LACTONE (VIII)

200 mg de VIII sont mis sur 3 g d'alumine A=3 Brockmann (123) 60 mg (très peu colorés) sont sortis à l'éther de pétrole 30 % de benzène.

I.R. 1745 cm^{-1} , $1385\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$, 1060 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Microhydrogénation : 1,97 doubles liaisons

ESTERIFICATION DE LA PARTIE ACIDE (V+VI) en (II+III)

Dans un ballon à 3 tubulures de 250 cc ajouter goutte à goutte à 0° et en agitant une solution étherée de diazométhane (obtenue par décomposition de 3 g de N nitrosométhylurée par la potasse 40 % (108)) à 2 g de (V+VI) en solution dans 50 cc d'éther anhydre. Après les traitements usuels déjà décrits (chapitre précédent) le mélange II et III est obtenu (2g).

I.R. 3100 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1720 (inflexion), 1160 cm^{-1} , 885 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 220\text{--}235\text{--}270\text{ m}\mu$

Deux pics par chromatographie en phase vapeur sur colonne Ucon Polar à 245° (celui correspondant à III 4 fois plus important que l'autre (pesée des surfaces correspondantes).

Nota - Les 2 g de (V + VI) ont été obtenus en réunissant les parties acides de 4 irradiations.

SEPARATION DE II (Triméthyl 2'6'6' cyclohexadiène 1'3' yl) 4 propène 2 carboxylate de méthyle cis et de III (gem diméthyl 6' méthylène 2' cyclohexènes 3' yl) 3 propène 3 carboxylate de méthyle.

1,5 g d'esters sont mis sur une colonne de 45 g d'alumine A=2 Brockmann (123)

150 cc (hexane 40% E.P.) 120 mg (III)

150 cc (E.P. 30% benzène) 36 mg (II)

III I.R. 3100 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 885 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 220\text{ m}\mu$ ($\epsilon=11000$) - $235\text{ m}\mu$ ($\epsilon=9300$)

II I.R. 1720 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 905 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 230\text{ m}\mu$ ($\epsilon=6400$) , $270\text{ m}\mu$ ($\epsilon=5550$)

LACTONISATION DE LA PARTIE ACIDE (V+VI) en (VII+VIII)

Opérer de la façon habituelle (voir chapitres précédents) à partir de 700 mg d'acides (V+VII) et 3 cc d'acide formique à température ordinaire. Récupérer 450 mg de VII + VIII.

I.R. 1745-1770 cm^{-1}

U.V. Absorption faible à 210 $\text{m}\mu$ ($\xi = 3000$)

SEPARATION DE LA γ LACTONE VII ET DE LA δ LACTONE VIII

450 mg de VII + VIII sont mis sur une colonne de 12 g d'alumino A=2 Brockmann (123)

150 cc éther de pétrole 45 mg VII (cristallisée
F 51-54)

150 cc E.P. 30% benzène 40 mg VIII

VII est recristallisée dans l'éther de pétrole F 54-56

VII I.R. 1770 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 920 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 212 $\text{m}\mu$ $\xi = 15000$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ PM 192

Calc. % C 75 H 8,34

Tr. 74,71 8,29

Microhydrogénation 2,01 doubles liaisons

VIII I.R. 1745 cm^{-1} , 1385-1365 cm^{-1} , 1060 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

REDUCTION DE VII

Une solution de 20 mg de VII dans l'éther anhydre est ajoutée à 20 mg d' AlLiH_4 en solution étherée. Opérer de la façon usuelle

I.R. disparition du C=O à 1770 cm^{-1}

OH à 3630 cm^{-1} association 3510 cm^{-1}

U. V. disparition de l'absorption à 212 m μ

IRRADIATION DE IV DANS L'ALCOOL ET LE CHLOROFORME

1 g de IV/100 cm³ de solvant (alcool ou chloroforme)

Irradier pendant 8 heures

La partie neutre (190 à 200 mg) est constituée d'un mélange de VII et de VIII séparables par chromatographie sur alumine (10 g) A=2 Brockmann

100 cc E.P. 17 mg VII F 53-56

150 cc E.P. 30 % Benzène 20 mg VIII

Les spectres I.R. sont respectivement superposables à ceux de VII et de VIII obtenus par lactonisation de (V+VI) partie acide de l'irradiation dans l'hexane.

La partie acide 600 mg (V+VI) présente les mêmes spectres I.R. et U.V. que la partie acide de l'irradiation de IV dans l'hexane.

PREPARATION DU DEHYDRO (3 IONOL IX (Triméthyl 2'6'6' cyclohexadiène 1'3' yl) 4 butène 3 ol 2

Préparation de la dehydro (3 ionone

Une solution de 9,6 g de (3 ionone dans 30 cc. de CCl₄ anhydre est chauffée jusqu'à commencement d'ébullition dans un ballon à agitation magnétique muni d'un réfrigérant efficace. 14 g de N Bromosuccinimide finement écrasé sont ajoutés par petites fractions. Quand la réaction exothermique de la dernière fraction ajoutée est terminée, la solution vire brusquement de jaune pâle à noir ; la mixture est immédiatement refroidie à 30° et de l'éther de pétrole (15 cc) ajouté pour compléter la précipitation du succinimide.

Filtrer directement (verre frité) dans 15 cc de diéthyl aniline. Rincer le précipité avec 10 cc d'éther de pétrole.

Evaporer les solvants sous vide et en chauffant au bain d'eau. Porter le résidu à 90° pendant 2 heures. Ajouter 10 cc de pyridine et continuer le chauffage pendant encore 30 minutes. (cette opération à la pyridine permet d'éliminer les produits polybromés qui se décomposeraient à la distillation).

La dehydro (3 ionone (5g) est isolée par extraction à l'éther de pétrole après acidification par HCl 20% pour éliminer les bases organiques, lavage à l'eau jusqu'à neutralité, séchage sur SO_4Na_2 et évaporation du solvant.

$$\text{Eb}_{0,1} = 97-100$$

I.R. 1675 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 222\text{ m} - 345\text{ m}\mu$ $\xi = 9800$ (12000 littérature).

Le dehydro (3 ionone obtenue n'est pas pure, cependant elle sera utilisée pour préparer le dehydro (3 ionol.

Reduction de la dehydro (3 ionone

5 g de dehydro (3 ionone précédente en solution éthérée sont ajoutés goutte à goutte à 500 mg d' AlLiH_4 en suspension dans 30 cc d'éther anhydre. Laisser reposer une heure et décomposer à l'eau glacée en refroidissant énergiquement. Extraire à l'éther (4,5 g)

1 g de dehydro (3 ionol obtenu est purifié par chromatographie sur alumine . 30 g A=3 Brockmann (123).

L'élution à l'éther de pétrole permet l'obtention du dehydro (3 ionol (500 mg) qui sera utilisé.

IX I.R. 3620 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1360-1370\text{ cm}^{-1}$, 1030 cm^{-1} , 970 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 285\text{ m}\mu$ $\xi = 7500$ ($\xi = 9000$ littérature)

Irradiation de IX :

100 mg de IX/100 cc de solvant (hexane ou alcool).

Irradier pendant 1 heure. Chasser le solvant sous vide sans chauffer. Le résidu X

I.R. 3620 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1350-1370\text{ cm}^{-1}$, 1030 cm^{-1}
 885 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 219\text{ m}\mu$ $\lambda_{\text{max}} 233\text{ m}\mu$ $\epsilon = 7000$

CHAPITRE V

SERIE DE LA β IONONE SUBSTITUEE EN 3'

PREPARATION DE L'HYDROXY 3' (β IONONE I (106) (Triméthyl 2'6'6' hydroxy 3' cyclohexène 1' yl) 4 butène 3 one 2

20 g de N Bromosuccinimide finement pulvérisé sont ajoutés, à une solution de 19,2 g de β ionone, dans 50 cc de CHCl_3 séché sur CaCl_2 , dans un ballon à agitation magnétique muni d'un réfrigérant, chauffer pour faire démarrer la réaction. Lorsque celle-ci (exothermique) est calmée refroidir à 30° et ajouter 50 cc d'éther de pétrole pour faire précipiter tout le succinimide. Filtrer directement dans une solution de formiate de sodium (9 g) dans 50 cc d'acide formique à 90%. Laver le succinimide avec un peu d'éther de pétrole (20 cc). Evaporer les solvants sous pression réduite sans dépasser la température de 30° .

Ajouter 25 cc de dioxanne et agiter vigoureusement pendant 2 heures à température ambiante. Le composé formylé est isolé par extraction à l'éther. Laver la phase étherée à l'eau jusqu'à neutralité, sécher sur SO_4Na_2 . Evaporer l'éther.

Reprendre le résidu par 200 cc de méthanol et y ajouter 15 g de CO_3Na_2 en solution dans 200 cc d'eau. Agiter la mixture pendant 12 heures.

Ajouter 30 cc d'éther de pétrole, agiter vigoureusement

décanter et rejeter cet éther de pétrole (fortement coloré en brun foncé). l'hydroxy (3) ionone I est isolé par extraction à l'éther de la phase méthanol aqueux. Laver la couche éthérée à l'eau jusqu'à neutralité. Sécher sur SO_4Na_2 . Evaporer l'éther.

Le résidu 16 g est mis sur colonne d'alumine (150 g $\Delta=2$ Brockmann). Eluer à l'éther de pétrole 30 % de benzène (250 cc) pour sortir les produits fortement colorés. Laver la colonne à l'éther qui chassé donne 7 g de I

I.R. 3620 cm^{-1} , 1675 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 780 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 225\text{ m}\mu$ $\xi = 7800$; $\lambda_{\text{max}} 285\text{ m}\mu$ $\xi = 8300$

PREPARATION DE II (Triméthyl 1'6'6' céto 3' cyclohexène 1' yl) 4 butène 3 one 2

Un mélange de 5 g de I, 50 g de MnO_2 actif (80), 500cc d'éther anhydre, est agité pendant 8 jours dans un ballon bouché hermétiquement. Après filtration du MnO_2 évaporer l'éther. II cristallise.

II (recristallisée dans l'éther de pétrole) $F=51-52^\circ$

I.R. 1680 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 225\text{ m}\mu$ $\xi = 9700$ $\lambda_{\text{max}} 277\text{ m}\mu$ $\xi = 10.200$

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ PM 206

Calc. % C 75,7 H 8,73

Tr. 75,65 8,83

IRRADIATION DE II

100 mg de II, 100 cc d'alcool. Irradier pendant 45 minutes à 15° .

Evaporer l'alcool sous vide sans chauffer.

Reprendre par de l'éther de pétrole

Le produit inconnu qui cristallise fond à $135-138^\circ$

I.R. 1725 cm^{-1} , $1370\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, 1085 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 870 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ PM 236

Calc. % C 66,10 H 6,78 O 27,12

Tr. 65,16 7,73 26,66

Test à I.K.

1 cc de I.K. 20%, 1 goutte $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{N})$, une pointe de spatule du produit. On n'observe pas de déplacement d'iode.

IRRADIATION DE I

100 mg de I/100 cc d'alcool. Irradier pendant 45 minutes à 15° .

Evaporer l'alcool sous vide sans chauffer

Reprendre à l'éther, sécher sur SO_4Na_2 , évaporer l'éther.

Le résidu présente les caractéristiques suivantes

I.R. 3610 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 960 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

OXYDATION A L'AIR DE X ET DE IX VENANT DE L'IRRADIATION DE VIII

X abandonné à l'air laisse cristalliser un produit recristallisable dans le benzène (F 142-144) identique à celui obtenu par abandon à l'air de IX (F 142-144) après recristallisation.

Point de fusion du mélange : F=142-144

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$

Calc. % C 69,03 H 9,73 O 21,24

Tr. 68,87 9,70 21,52

Microhydrogénation 1,8 dans l'acide acétique

O dans l'alcool.

I.R. 3600 cm^{-1} , 3570 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 850 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Test à I.K. : pas de dégagement d'iode
H mobiles : 0,88

OXYDATION DE A SUR MnO_2

Un mélange de 500 mg de A, 5 g de MnO_2 dans 50 cc d'éther anhydre est agité pendant 10 heures.

Après filtration du MnO_2 et évaporation de l'éther le résidu présente en I.R. les bandes suivantes :

3400 à 3000 cm^{-1} (association acide), 1760 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 850 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 210 m μ $\xi = 3500$

A' reste dans les parties neutres quand le mélange est lavé à la soude 2N à froid, et extrait à l'éther. Laver la phase éthérée à l'eau jusqu'à neutralité.

A' I.R. 1760 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

U.V. λ_{max} 210 m μ $\xi = 8000$

La partie acide régénérée à froid par HCl 20% est pâteuse

I.R. 1690-1750 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 930 cm^{-1}

U.V. λ_{max} . 210 m μ , 247 m μ

PARTIE EXPERIMENTALE

SERIE DE LA Φ IONONE

Nous avons utilisé la Φ ionone fournie par les établissements Chiris.

I.R. 1690 cm^{-1} , 1675 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} ,
 965 cm^{-1}

U.V. λ_{max} . $291\text{ m}\mu$ $\xi = 24000$

2 pics en chromatographie en phase vapeur (colonne Ucon Polar à 200°).

Le pic à 10 minutes de temps de rétention représente 30 % du mélange

Le pic à 14 minutes de temps de rétention (isomère II) représente 70 % du mélange.

IRRADIATION DE LA Φ IONONE SANS SOLVANT

2 g de Φ ionone dans un tube à essai en quartz où on fait barbotter de l'azote sont placés à 12 cm de la lampe. L'irradiation est maintenue pendant 20 heures.

$E_{b_{0,2}} = 170-180^\circ$

I.R. 1730 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1150 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption.

Analyse $C_{13}H_{20}O$ PM 192

Calc. % C 81,2 H 10,48

Tr. 79,44 9,89

Microhydrogénation : 2,31 doubles liaisons

IRRADIATIONS DE LA Φ IONONE EN SOLUTION DANS L'HEXANE OU DANS L'ALCOOL

3 g de pseudo ionone/100 cc de solvant. L'irradiation est maintenue pendant 24 heures sous azote. Chasser le solvant.

$E_{b_{0,2}} = 170-180^\circ$

I.R. 1730 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1670-1680\text{ cm}^{-1}$, 1150 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

Analyse $C_{13}H_{20}O$ PM 192

Calc. % C 81,2 H 10,48 O 8,32

Tr. 80,46 9,6 9,9

IRRADIATION DE LA Φ IONONE DANS $CHCl_3$

10 g de pseudo ionone/250 cc de $CHCl_3$. L'irradiation est maintenue pendant 50 heures. La solution chloroformique devient noire. Chasser le solvant et distiller deux fractions :

- F_1 $E_{b_{0,2}} = 90^\circ$

I.R. 1720 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1350-1370\text{ cm}^{-1}$, 1150 cm^{-1} , 885 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

2,4 dinitro phényl hydrazone jaune : F 70-75

Analyse $C_{19}H_{24}O_4N_4$ PM 372

Calc. % N 15,05

Tr. 14,41

Chromatographie en phase vapeur : 3 pics (Ucon Polar à 200°) avec des temps de rétention de 3 minutes 15 sec ; 4 min ; 4 min 30 sec. Le pic à 4 min de rétention est le plus important (60 % du mélange)

- F₂ Eb_{0,2}=100 Contient de la Φ ionone initiale

U.V. $\lambda_{\max}$ 291 m μ ξ = 10000

SEPARATION DES ISOMERES I ET II

Utiliser l'appareil Aerograph Autoprep A 700 muni d'une colonne Ucon Polar chauffée à 225° C le gaz vecteur est l'hydrogène avec un débit de 200 cc/minute. Les spectres I.R. sont identiques pour les deux isomères.

1690 cm⁻¹, 1670 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1585 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 1370-1350 cm⁻¹
1230 cm⁻¹, 1245 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 965 cm⁻¹, 875 cm⁻¹

Isomère I 30 % du mélange initial

U.V. $\lambda_{\max}$ 291 m μ ξ = 27000

Isomère II 70 % du mélange initial

U.V. $\lambda_{\max}$ 291 m μ ξ = 23000

Analyse C₁₃H₂₀O PM 192

	Calc. %	C 81,20	H 10,48
Isomère I	Tr.	81,11	10,38
Isomère II		80,33	10,36
Φ Ionone avant chromatographie		80,85	10,45

Indices de réfraction N_D¹⁸

Φ ionone avant chromatographie	1,528
Isomère I	1,525
Isomère	1,531

Les 2,4 dinitro phényl hydrazone préparées dans la pyridine donnent :

pour l'isomère I	F 134-135	$\lambda_{\max}$ 400 m μ ξ = 34900
pour l'isomère II	F 148-149	$\lambda_{\max}$ 400 m μ ξ = 36300

Analyse $C_{19}H_{24}O_4N_4$ PM 372

	Calc. %	C	61,27	H	6,48	N	15,05
I	Tr.		61,21		6,57		14,66
II			60,94		6,61		14,69

CYCLISATION DE I

300 mg de I sont mis en présence de 2,5 g de PO_4H_3 85 % pendant 30 minutes. Reprendre par 10 cc d'eau- Extraire à l'éther. Laver au CO_3Na_2 - à l'eau jusqu'à neutralité. Evaporer l'éther. Entrainer à la vapeur. Le distillat donne 100 mg d' α ionone par extraction à l'éther.

I.R. 1675 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 980 cm^{-1} U.V. λ_{max} 228 m μ ξ = 13100

2,4 dinitro phényl hydrazone jaune orangé F=149°

Analyse $C_{19}H_{24}O_4N_4$ PM 372

Calc. % N 15,05

Tr. 14,81

Pas d'abaissement du point de fusion du mélange avec un échantillon de 2,4 DNP d' α ionone.

CYCLISATION DE II

Opérer de la façon ci-dessus

I.R. 1675 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 980 cm^{-1} U.V. λ_{max} 228 m μ ξ = 12700

2,4 dinitro phényl hydrazone jaune orangé F=149°

Analyse $C_{19}H_{24}O_4N_4$ PM 372

Calc. % N 15,05

Tr. 14,77

Pas d'abaissement du point de fusion du mélange avec la 2,4 DNP précédente (cyclisation isomère I).

IRRADIATION DU CITRAL

Nous avons utilisé du citral fourni par les établissements Chiris :

I.R. 2830 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max}} 238\text{ m}\mu$ $\xi = 12500$

IRRADIATION DU CITRAL SANS SOLVANT

Opérer de façon identique à celle décrite pour la ionone. Le citral reste inchangé.

I.R. 2830 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1}

U.V. $\lambda_{\text{max.}} 238\text{ m}\mu$ $\xi = 12000$

IRRADIATION DU CITRAL DANS L'HEXANE

3 g de citral / 100 cc d'hexane. L'irradiation est maintenue pendant 72 heures sous azote. Après avoir chassé le solvant le citral est retrouvé inchangé. I.R. et U.V. identiques aux précédents.

IRRADIATION DU CITRAL DANS L'ALCOOL

1 g de citral /100 cc d'alcool éthylique. L'irradiation est maintenue 24 heures sous azote.

Chasser le solvant sous vide. Distiller.

$E_{b_{0,2}} = 80-90^\circ$

I.R. 3630 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} ,
990 cm^{-1} , 890 cm^{-1}

U.V. Pas d'absorption

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2$

Calc. %	C	73,09	H	10,65	O	16,25
Tr.		73,1		10,99		15,67
		67,490		10,75		20,69

IRRADIATION DANS LE BUTANOL

1 g de citral/100 cc de n. butanol/24 heures d'irradiation

I.R. 3630 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 990 cm^{-1}

U.V. Pas d'absorption

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2$

Calc.	C	74,28	H	11,58	O	14,14
Tr.		72,71		10,74		17,16

IRRADIATION DU CITRAL DANS LE CHLOROFORME

1 g de citral/300 cc de chloroforme. L'irradiation est arrêtée après 24 heures. La solution est alors de couleur noire. Après évaporation du solvant le résidu noir est distillé.

F₁ (3g) Eb_{0,2}=75-85°

I.R. 2830 cm⁻¹, 1745 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹,
1380 cm⁻¹, 885 cm⁻¹

U.V. reste d'absorption à 238 m = 5400

F₂ (4g) Eb_{0,2}=85-100° est constitué de citral initial

I.R. 2830 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹

U.V. max 238 m = 10000

Réduction de la fraction 1 de distillation

Les 3 g de la fraction 1 de distillation sont ajoutés à 250 mg d'AlLiH₄ (117) en suspension dans l'éther. Opérer de la façon usuelle.

I.R. OH 3620 cm⁻¹ (les vibrations C=O ont disparu).

Oxydation du mélange d'alcools par MnO₂

Le mélange d'alcools précédent en solution dans 700cc d'éther est agité avec 30 g de MnO₂ actif, selon Attenburov (80), dans un ballon fermé hermétiquement. L'oxydation est arrêtée quand l'absorption à 238 m_μ en U.V. ne varie plus.

I.R. OH 3620 cm⁻¹ C=O 1680 cm⁻¹

Action du réactif P. de Girard sur le mélange d'aldéhyde et d'alcool

Le réactif P. de Girard a été préparé selon Wild (122). Pour les 3 g de mélange, 3 g de réactif ont été utilisés dans 20 cc d'alcool absolu. Acidifier avec 2 cc d'acide acétique (poser pour avoir plus d'exactitude).

Porter à reflux pendant 1 heure.

Jeter la mixture dans 250 cc d'eau glacée contenant la quantité de soude nécessaire pour neutraliser les 9/10 de l'acide acétique (le bleu de bromothymol doit rester jaune).

Extraire à l'éther les parties neutres (3 extractions).

Laver les éthers au bicarbonate pour enlever les traces d'acide acétique, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

Sécher sur SO_4Na_2 . Evaporer l'éther.

I.R. 3620 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 880 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption.

Oxydation par CrO_3 /pyridine

750 mg de l'alcool précédent en solution dans 300 cc de pyridine sont ajoutés au complexe CrO_3 /pyridine (1,6 g de CrO_3 dans 50 cc de pyridine) préparé comme il a été indiqué précédemment (oxydation de XX partie expérimentale de la série (3 ionone)).

Le produit obtenu (130 mg) après distillation en boules :

I.R. 2830 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 895 cm^{-1}

U.V. pas d'absorption

La chromatographie en phase vapeur sur Ucon Polar à 160° donne 3 pics avec des temps de rétention de 3 mn, 3 min 35 sec, 4 min. Le pic à 3 min. 35 sec. est le plus important (55% du mélange).

Il n'a pas été possible de faire cristalliser un dérivé caractéristique (2,4 dinitro phényl hydrazone ou semicarbazone) à partir de ce mélange.

IRRADIATION PROLONGEE DU CITRAL DANS LE CHLOROFORME

3 g de citral/100 cc de chloroforme. Poursuivre l'irradiation pendant 48 heures sous azote.

La solution est noire ainsi que le résidu obtenu après évaporation du solvant.

Distiller un produit incolore, à odeur terpénique, caractérisé comme étant du paracymène.

$$Eb_{0,2} = 60^{\circ}$$

I.R. pas de OH, pas de C=O , 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

Analyse $C_{10}H_{14}$ PM 134

C lc. %	C 89,49	H 10,51
---------	---------	---------

Tr.	89,44	10,48
-----	-------	-------

Chromatographie en appareil Prolabo équipé d'une colonne Carbowax chauffée à 95° . Débit d'hydrogène 1,6 litre/heure.

Un seul pic temps de rétention 12 minutes 20 secondes.

Le même spectre I.R. et le même temps de rétention sont trouvés pour un échantillon de paracymène Chiris.

Le mélange de paracymène venant de l'irradiation du citral et de paracymène Chiris donne un seul pic en chromatographie en phase vapeur.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 BUCHI, YANG, *Helv. Chim. Acta*, 1955, 38, 1338
- 2 BUCHI, YANG, *J.A.C.S.*, 1957, 79, 2318
- 3 REID, *Quart. Rev.* , 1958, 12, 205
- 4 BOWEN, WOKES, *Fluorescence of solution* p. 9, Longman
Green and C^o London, 1953
- 5 LEWIS, DIPKIN, MAGEL, *J.A.C.S.*, 1941, 63, 3005
- 6 LEWIS, KASHA, *J.A.C.S.*, 1944, 66, 2100
- 6 b KASHA, BECKER, *J.A.C.S.* , 1955, 77, 3669
- 7 JABLONSKY, *Z. Physik.*, 1935, 94, 38 et *Quart. Rev.*
1959, 13, 3
- 8 MASSON, BOEKELHEIDE, NOYES, *Photochemical Reactions*
p. 257, de "Technique of organic chemistry", vol. II
WEISSBERGER Intersciences New-York, 1956
- 9 SCHONBERG "Praparative Organiche Phtochemie" Springer
Verlag Berlin, Göttingen, Heildeberg , 1958
- 10 SIMMONS, *Quart. Rev.* , 1959, 13, 3
- 10b GAVIOLA, *Z. Physik*, 1927, 42, 853, 1927, 48, 397 et
Quart. Rev. 1958, 12, 205
KIRCHHOFF, *Z. Physik*, 1940, 116, 115
- 11 NORRISH, THRUSH, *Quart. Rev.* 1956, 10, 149
- 12 BACHMANN, *J.A.C.S.*, 1933, 55, 391
- 13 MOORE, HAMMOND, FOSS, *J.A.C.S.*, 1961, 83, 2789
HAMMOND, MOORE, *J.A.C.S.*, 1959, 81, 6334
- 14 HAMMOND, BAXER, MOORE, *J.A.C.S.* , 1961, 83, 1792
- 15 SHONBERG, LATIF, *J. Chem. Soc.*, 1952, 446
- 16 SCHENCK, *Angew. Chem.*, 1952, 64, 12

- 17 BUCHI, INMAN, LIPINSKY, J.A.C.S., 1954, 76, 4327
- 18 HAMMOND, TURRO, LEERMAKERS, J. Phys. Chem. , 1962, 66, 1144
- 19 HAMMOND, TURRO, LEERMAKERS, J.A.C.S., 1961, 83, 2395
- 20 SCHENCK, EGGERT, DENK, Ann. 1953, 584, 177
- 21 SCHENCK, DUNLAP, Angew. Chem. , 1956, 68, 248
- 22 SCHENCK, ZIEGLER, Naturwiss, 1944, 32, 157
- 23 SCHENCK, ZIEGLER, Natuerwiss, 1951, 38, 356
- 24 SCHENCK, KINKEL, MERTENS, Ann. 1953, 584, 125
- 25 SCHENCK, ZIEGLER, Ann. 1953, 584, 221
- 26 SCHENCK, Ann. 1953, 584, 156
- 27 SCHENCK, Angew. Chem. , 1957, 69, 579
- 28 DUPONT, Bull. Soc. Chim., 1948, 838
- 29 MOORE, LAWRENCE, J.A.C.S., 1958, 80, 1438
- 30 BERGMANN, MOLEAN, Chem. Rev. , 1941, 28, 367
- 31 BERGMANN, SKAU, J.A.C.S., 1938, 60, 986
- 32 BERGMANN, SKAU, J. Org. Chem. 1938, 3, 166
- 33 LAUBACH, SCHREIBER, AGNELLO, LIGHTFOOT, BRUNNINGS, J.A.C.S., 1953, 75, 1514
- 34 DUFRAISSE "La photoxydation" 14ème Congrès International de chimie pure et appliquée 1957, Zurich.
- 35 ALDER et SHUMACHER "Fortshrifte der chemie organisher Naturstoffe" Band X P. 96
ZECHMEISTER, Springer Verlag Wien, 1963
- 36 SCHENCK, GUSTORF, MEYER, SCHANZER, Angew. Chem., 1956, 68, 304
- 37 SCHENCK, NEUMULLER; GOLLNICK, Ann. 1957, 603, 46
- 38 SCHENCK, NEUMULLER, Ann. , 1958, 618, 194
- 39 NUSSBAUM, ROBINSON, Tetrahedron, 1962, 17, 35
- 40 BARTON, BEATON, J.A.C.S., 1960, 82, 2641

- 41 BARTON, BEATON, J.A.C.S., 1961, 83, 750
- 41 b HEUSLER, WISLAND, WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1959, 42, 1586
- 42 VILLAVECHIA, *Ber.* 1885, 18, 2859
- 43 BARTON, DE MAYO, SHAFIQ, *J. Chem. Soc.* 1957, 929
- 44 COCKER, CROWLEY, EDWARDS, Mc MURRY, STUART, *J. Chem. Soc.* 1957, 3416
- 45 ARIGONI, BOSSHARD, BRUDERER, BUCHI, JEGER, KREBAUM, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 40, 1732
- 46 BARTON, DE MAYO, SHAFIQ, *J. Chem. Soc.* 1958, 140
BARTON, DE MAYO, SHAFIQ, *J. Chem. Soc.* 1958, 3314
- 47 WEINBERG, UTZINGER, ARIGONI, JEGER, *Helv. Chim. Acta* 1960, 43, 236
- 48 DAUBEN, CARGILL, *Tetrahedron* 1961, 15, 197
- 49 SCHENCK, STEINMETZ, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1962, 71, 781, 800
- 50 KULKARNI, BLOUT, J.A.C.S., 1962, 84, 3970
LIU
- 51 HAMMOND, J.A.C.S., 1963, 85, 477
- 52 DAUBEN, CARGILL, *Tetrahedron*, 1961, 12, 186
- 53 URRY, TRECKER, WINEY, *Tetrahedron, letters*, 1962, 609
- 54 WEHRLI, CEREGHETTI, SCHAFFNER, URECH, VISCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1961, 44, 1927
- 55 CEREGHETTI, WEHRLI, SCHAFFNER, JEGER, *Helv. Chim. Acta*, 1960, 43, 354
- 56 BOWEN, TANNER, *Trans Faraday Soc.* 1955, 51, 475
- 57 MUSTAFA, SCHONBERG, *Chem. Rev.* 1947, 40, 181
- 58 BARTON, *Helv. Chim. Acta*, 1959, 42, 2604
- 59 KENNEDY, FISHER, J.A.C.S., 1959, 81, 4288
- 60 NORRISH, APPLEYARD, *J. Chem. Soc.* 1934, 874
- 61 BLOCH, NORRISH, *J. Chem. Soc.* 1935, 1638
- 62 NORRISH, *Trans Faraday Soc.* 1937, 33, 1521

- BAMFORD, NORRISH, J. Chem. Soc. 1935, 1504
- 63 DAVIS, NOYES, J.A.C.S., 1947, 69, 2153
- 64 NICHOLSON, Trans Faraday Soc, 1954, 50, 1067
- 65 SRINIVASAN, J.A.C.S., 1962, 84, 2475
- 66 SCHAFFNER, ARIGONI, JEGER, Experientia, 1960, 16,
169
- 67 BARTON, MORGAN, J. Chem. Soc., 1962, 622
- 68 TRIBOLET, SCHINZ, Helv. Chim. Acta, 1954, 37, 2184
- 69 TRIBOLET, SCHINZ, Helv. Chim. Acta, 1954, 37, 1798
- 70 DE MAYO, Mono and Sesquiterpenoids, vol. II p. 12
Interscience publishers Inc. New-York , 1959
- 71 VEDEL, Thèse Ingénieur-Docteur Montpellier, 1961
- 72 MOUSSERON, MOUSSERON-CANET, NEYROLLES, C.R. Acad.
Sc., 1960, 251, 2641
- 73 COLOMBI, BOSSHARD, SHINZ, SEIDEL, Helv. Chim. Acta,
1951, 34, 265
- 74 HENBEST, SHAW, WOODS, J. Chem. Soc. 1952, 1154
- 75 MULLIKEN, J. Chem. Phys. 1939, 7, 14, 20, 121, 339,
353, 364
- 76 THEUS, SURBER, COLONMBI, SCHINZ, Helv. Chim. Acta,
1955, 38, 239
- 77 BRAUDE, TIMMONS, J. Chem. Soc. 1955, 3770
- 78 ERSKINE, WAIGHT, J; Chem. Soc. 1960, 3425
- 79 BALL, GOODWIN, MORTON, Biochem. J. 1948, 42, 516
- 80 ATTENBUROW, CAMERON, CHAPMAN, EVANS, HEMS, JANSEN,
WALKER,
Quart. Rev. 1959, 13, 61
J. Chem. Soc. 1952, 1104
- 81 GILLAM, STERN, An Introduction to Electronic
Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry p. 280
Arnold, London 1957
- 82 ERSKINE, WAIGHT, Proc. Symposium Hull, 1958, 73

- 83 INHOFFEN, BRUCKNER, Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles.
ZICHMEISTER, Vol. XI, p. 83, Springer Verlag Wien 1954
- 84 WINDAUX, DITHMAR, FERNHOLZ Ann. 1932, 493, 259
- 85 WINDAUS, WERDER, LUTTRINGHAUS, Ann. 1932, 499, 188
- 86 VELLUZ, GOFFINET, WARNANT, AMIARD, Bull. Soc. Chim. 1957, 1289
- 87 VELLUZ, PETIT, MICHEL, ROUSSEAU, C.R. Acad. Sc. 1948, 226, 1287
- 88 VELLUZ, AMIARD, Bull. Soc. Chim. 1955, 205
- 89 KOEVOET, VERLOOP, HAVINGA, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1955, 74, 788
- 90 WOODWARD, J.A.C.S., 1941, 63, 1123
J.A.C.S., 1942, 64, 72-76
- 91 OHLOFF, Ann. 1959, 627, 79-95
- 92 VOGEL, Practical Organic Chemistry, p. 452
LONGMANS-GREEN and Co LONDON 1948
- 93 NELSON, MAIENTHAL, LANE, BENDERLY, J.A.C.S., 1957, 79, 3467
- 94 WEITKAMP, HASSERODT, KORTE, Chem. Ber. 1962, 95, 2280
- 95 WIBERG, NIST, J.A.C.S., 1961, 83, 1226
- 96 DE MAYO, STOTHERS, YIP, Canad. J. Chem. , 1961, 39, 2135
- 97 JULIA, JULIA, BEMONT, Bull. Soc. Chim. 1960, 304
- 98 MOUSSERON, MOUSSERON-CANET, LEVALLOIS C.R. Acad. Sc. 1960, 14, 250
1961, 253, 1386
- 99 MOUSSERON-CANET, LEVALLOIS, WYLDE, Tetrahedron, Letters 1962, 17, 769
- 100 MOUSSERON-CANET, MOUSSERON, LEGENDRE, Bull. Soc. Chim. 1961, 1509
- 101 MOUSSERON-CANET, MOUSSERON, LEGENDRE, WYLDE, Bull. Soc. Chim. 1963, 379
- 102 OROSHNICK, KARMAK, MEBANE , J.A.C.S. 1952, 74, 295

- 103 GILLAM, STARN, An Introduction to Electronic absorption spectroscopy in organic chemistry p. 95 Arnold, London 1957
- 104 SISLER, BUCH, ACCOUNTIUS, J.A.C.S., 1948, 70, 3827
POOS, ARTH, BEYLER, SARRETT, J.A.C.S., 1953, 75, 427
- 105 AUTREY, BARTON, GANGULI, REUSH, J. Chem. Soc. 1961, 3313
- 106 HENBEST, J. Chem. Soc. 1951, 1074
- 107 DE MAYO, Mono and Sesquiterpenoids, Vol II p. 75
Interscience, Inc. New-York, 1959
- 108 BARTON, PRADHAN, STERNHELL, TEMPLETON, J. Chem. Soc. 1961, 255
ARNOTT, DAVIE, MONTEATH, ROBERTSON, SIM WATSON, J. Chem. Soc. 1961, 4183
- 109 KRISHNA, JOSHI, J. Org. Chem. 1957, 22, 224
- 110 NAVES, GRAMPOLOFF, BACHMAN, Helv. Chim. Acta, 1947, 30 1603
- 111 SHINZ, RUZICKA, SEIDEL, TAUDEL, Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 1813
- 112 MILLOT, Thèse 3ème Cycle Montpellier, 1963
- 113 CHAMAYOU, Thèse 3ème Cycle, Montpellier, 1962
- 114 COOKSON, HUDEC, KNIGHT, WHITEAR, Tetrahedron Letters, 1962, 2, 79-81
- 115 BAXTER, Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles ZECHMEISTER vol. IX, p. 41, Springer Verlag WIEN 1952
- 116 MORTON, PITT, Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles ZECHMEISTER, Vol. XIV, p. 244, Springer Verlag WIEN, 1957
- 117 GAYLORD, Réduction With complex metal hydrides Interscience New-York, London, 1956
- 118 Organic Synthèses BLATT II, 165
Organic Synthèses BLATT II, 461
- 119 ESMAY, Metal Organic Compounds, Vol. 23, p. 47, Advances in chemistry séries, American, Chemical Society, 1959
PHYDIPPE, Thèse Montpellier, 1962, p. 51
- 120 Synthèses Organiques (coll) Vol II, 395

- 121 TCHOUBAR, KOPP, Bull. Soc. Chim. 1951, 30
- 122 WILD, Characterisation of Organic Compounds p. 137
Cambridge 1947
- 123 BROCKMANN, SCHODDER, Chem. Ber. 1941, 74, 73

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	
Chapitre I - Généralités sur la photochimie	2
Chapitre II - Photoisomérisation en série α ionone	22
Chapitre III - Photoisomérisation en série β ionone	35
Chapitre IV - Photoisomérisation en série dehydro β ionone	56
Chapitre V - Photoisomérisation de la β ionone substituée	65
Chapitre VI - Photoisomérisation de la pseudo- ionone et du citral	72
Conclusion	81
 <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
Chapitre I - Techniques utilisées	85
Chapitre II - Série α ionone	88
Chapitre III - Série β ionone	103
Chapitre IV - Série dehydro β ionone	120
Chapitre V - Série β ionone substituées	128
Chapitre VI - Série pseudoionone et citral	132
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 133

DEUXIEME THESE

L'ETAT DE TRIPLET

Vu et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie de
MONTPELLIER,

Vu et approuvé

MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

B. CHARLES

